

N° D'ORDRE :
362

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MICHEL VAILLANT

- 1^{re} Thèse.** — INDANONES DIARYLÉES EN 2 ET DÉRIVÉS. PHÉNOMÈNES
DE TRANSPOSITION.
2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 mars 1952 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT... *Président.*
E. BAUER... } *Examineurs.*
AMIEL... }

PARIS
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1953

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **VAILLANT.**

Prénom : **Michel.**

Date de la soutenance : 4 mars 1952.

Numéro d'ordre : 362.

VAILLANT (Michel). — Indanones diarylées en 2 et dérivés. Phénomènes de transposition. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 46 p.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 362.

VAILLANT (Michel). — Indanones diarylées en 2 et dérivés. Phénomènes de transposition. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 46 p.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 362.

VAILLANT (Michel). — Indanones diarylées en 2 et dérivés. Phénomènes de transposition. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 46 p.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 362.

VAILLANT (Michel). — Indanones diarylées en 2 et dérivés. Phénomènes de transposition. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 46 p.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952, N° 362.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE :
362

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MICHEL VAILLANT

1^{re} Thèse. — INDANONES DIARYLÉES EN 2 ET DÉRIVÉS. PHÉNOMÈNES
DE TRANSPOSITION.

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 mars 1952 devant la Commission d'examen.

MM. H. GAULT... *Président.*

E. BAUER... }
AMIEL... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1953

Doyen.....

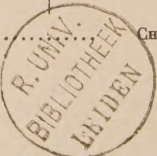
M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH.....	T	Zoologie.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	KASTLER	T	Physique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	EPHRUSSI	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	BAUER	T	Chimie-Physique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS.....	T	Evolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF		Optique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND.....		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.	JANET		Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.)
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.)
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.)
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAVAL		Physique (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique générale et Radioactivité.	THELLIER		Physique du Globe.
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT		Électrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER		Génétique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN		Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL		Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT		Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques générales.	LICHNEROWICZ ..		Mathématiques générales.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	VASSY		Physique de l'atmosphère
FAVARD	T	Mécanique générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
COULOMB	T	Physique du Globe.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL		Chimie (P.C.B.).
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBOEUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU....		Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.)
			MAY		Biologie animale (P.C.B.)
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire.....

CH. MONIER.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR CH. DUFRAISSE

Professeur au Collège de France

*En témoignage
de profonde et respectueuse gratitude*

A MES PARENTS

A MA FEMME

INDANONES DIARYLÉES EN 2 ET DÉRIVÉS

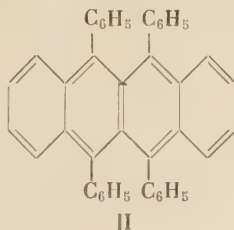
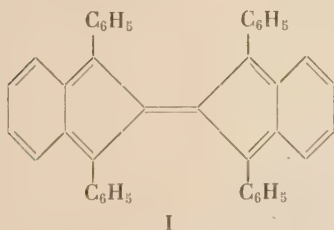
PHÉNOMÈNES DE TRANSPOSITION

Par MICHEL VAILLANT

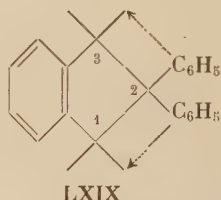
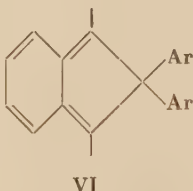
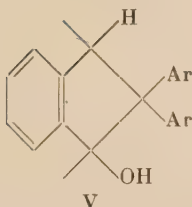
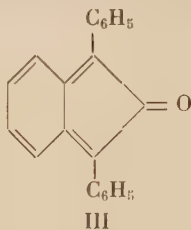
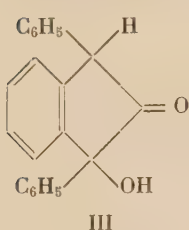
INTRODUCTION

Ch. Dufraisse a désigné sous le nom de photooxydes des corps formés par addition d'une molécule d'oxygène sous l'influence obligatoire de la lumière, et il a montré que la condition nécessaire imposée à la structure des composés photooxydables était la présence d'un système diénique. Jusqu'ici, les photooxydes décrits sont ceux de diènes cycliques : l'oxygène s'y place alors en « pont » aux extrémités du diène, ce qui explique le nom de peroxydes transannulaires donné parfois aux photooxydes. Lorsque le diène est situé dans un mésocycle acénique, le photooxyde peut devenir thermiquement dissociable.

Les diènes, auxquels a été reconnue la photooxydabilité, appartiennent exclusivement à des cycles hexagonaux, à l'exception du diphenylisobenzoturanne (1) où le système actif est pentagonal. Ainsi se justifie l'intérêt manifesté, mais en vain, par de nombreux auteurs pour certains diènes pentagonaux comme le bis diphenyl-1.3 isoindénylidène, I, dont la formule est celle qui avait été d'abord attribuée au rubrène, II. Récemment, S. Ecary (2) n'a pas pu atteindre la diphenyl-1.3 isoindénone, IV, à cause de l'autoxydation du cétoI III. Prévenu de cette influence néfaste du carbonyle en 2, on

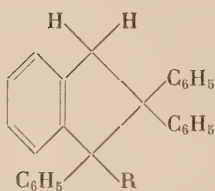


s'est proposé ici d'aboutir aux isoindènes de type VI, en déshydratant les indanols V dont le sommet 2 est bloqué par deux substituants



inertes, deux phényles ou un diphenylène. Ces isoindènes VI n'ont pas été obtenus, car la déshydratation des indanols V s'effectue avec transposition en une structure indénique ordinaire.

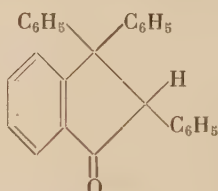
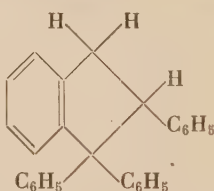
La constitution des produits de ces réarrangements a été délicate à établir, parce que les termes de référence eux-mêmes sont incertains. Il a fallu démontrer qu'un prétendu triphényl-1.2.2 indanol, XVa,



R = OH

XVI R = OCH₃

XXXVII R = H



était, en réalité, l'éther méthylique XVI de ce carbinol et qu'un triphényl-1.2.2 indane, XXXVII, dont l'auteur avait pourtant déjà jugé utile de présenter deux synthèses différentes, était, en fait, le triphényl-1.1.2 indane, XL. Même quand la formule d'un produit est correcte, ses constantes physiques ont parfois besoin d'être rectifiées. La concordance complète avec les données de la littérature n'a pas toujours été estimée suffisante et la prudence a obligé alors à apporter des preuves supplémentaires, comme pour la triphényl-2.3.3 indanone, XXXIII.

Les phénomènes de transposition, garantis par ces précautions,

sont assez inattendus vis-à-vis des formes ordinaires de la migration rétropinacologique. En fait, une analyse détaillée des différents mécanismes ioniques possibles montre que ces anomalies sont parfaitement compatibles avec la théorie classique. Mieux encore, les iso-indènes VI, considérés comme produits intermédiaires de ces transpositions, se trouvent exclus : ils n'auraient pas d'existence, même transitoire. Ces considérations ont donc l'utilité de montrer qu'il reste peu d'espoir d'atteindre par des réactions de déshydratation transannulaire, la structure orthoquinoidé VI, encore inconnue. Une dernière conséquence, paradoxale de prime abord, est l'application de ces réarrangements à certains problèmes de constitution. Finalement, les phényles géminés du squelette diphényl-2.2 indanique, LXIX, auront migré indifféremment, soit sur le sommet 1 par l'intermédiaire des indanols précédents, soit sur le sommet 3 par l'intermédiaire de dérivés bromés.

Des difficultés expérimentales auxquelles cette étude s'est heurtée dès le début, on signale seulement ici que les acides phényl-3 propioniques, destinés à être cyclisés en indanones diarylées en 2, ne sont pas faciles à libérer de leurs esters. C'était prévisible, puisque ces acides portent un carbone quaternaire en α ; mais ce qui a surpris dans cette saponification, c'est que les sels sont hydrolysables, exactement comme ceux des acides faibles. On établit que, contrairement aux affirmations de certains auteurs dans des cas analogues, la faiblesse de ces acides n'est qu'une apparence, due à un défaut de solubilité dans l'eau. On définit alors un pK vrai, qui a été confirmé, dans un autre laboratoire, par des mesures appropriées.

L'ensemble de ces résultats est présenté en quatre chapitres :

- I. — Acides phényl-3 propioniques diarylés en 2.
- II. — Indanones et indanols diarylés en 2.
- III. — Déshydratation des indanols diarylés en 2.
- IV. — Etude théorique des réarrangements en indènes.

Le présent travail a été exécuté dans le laboratoire de chimie organique du Collège de France, sous la direction de M. le Professeur Charles Dufraisse, membre de l'Institut. Ce maître éminent a toujours été pour moi d'une grande bienveillance, alliée à une intransigeance stimulante pour tout ce qui concerne la rigueur de la formation scientifique. Avec une sollicitude constante, attentive à développer la personnalité de chacun, il m'a donné d'innombrables leçons, d'autant plus précieuses qu'elles ne s'appliquent pas seulement aux méthodes de la recherche au laboratoire. Je suis heureux de pouvoir lui apporter ici un témoignage de ma gratitude profonde et de mon respectueux attachement.

Il m'est agréable, aussi, d'adresser mes plus vifs remerciements à M. A. Etienne, sous-directeur du laboratoire, pour m'avoir prodigué ses conseils efficaces, notamment en m'indiquant l'intérêt de certains rapprochements avec les publications récentes.

C'est à mes camarades que je dois d'emporter du Collège de France le souvenir excellent d'un séjour où règne la plus franche cordialité.

Je fais une mention spéciale de M. J. Mathieu, pour ses intéressantes conférences sur les théories de la chimie organique.

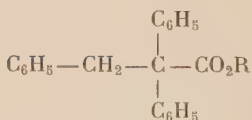
Je suis très reconnaissant à Mme C. Bertin d'avoir eu l'amabilité de mettre en œuvre sur les acides très peu solubles qui me préoccupaient, l'élégante méthode potentiométrique qu'elle a mise au point au Laboratoire de M. G. Charlot.

Je remercie particulièrement tous ceux qui m'ont aidé directement, en effectuant les analyses ou en préparant certaines matières premières.

CHAPITRE PREMIER

ACIDES PHÉNYL-3 PROPIONIQUES DIARYLÉS EN 2

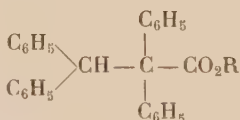
Pour parvenir aux indanols-1, dont le sommet 2 est bloqué en vue de la déshydratation transannulaire en isoindènes, une synthèse simple consiste à réduire ou phényler les indanones-1, dont le sommet 2 soit déjà occupé par des substituants géminés. Pour préparer une telle indanone, il suffit de cycliser, par acylation interne du genre Friedel-Crafts, l'acide phényl-3 propionique correspondant, disubstitué en 2 : l'acide triphényl-2.2.3 propionique, VIIc, pour la diphenyl-2.2 indanone-1, Xa ; l'acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique, VIIIc, pour la triphényl-2.2.3 indanone-1, Xb ; l'acide diphenylène-2.2 phényl-3 propionique, IXb, pour la diphenylène-2.2 indanone-1, XI.



VIIa R = CH₂ - C₆H₅

VIIb R = CH₃

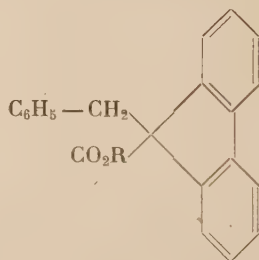
VIIc R = H



VIIIa R = CH₂ - C₆H₅

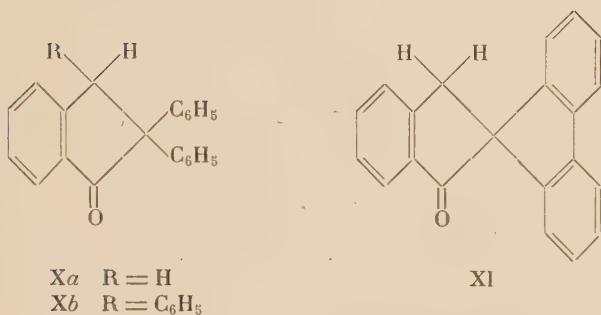
VIIIb R = CH₃

VIIIc R = H



IXa R = C₂H₅

IXb R = H



Les phényl-3 propionates portant en α deux phényles ou un diphenylène ont été déjà décrits (3) (4) (5) : ils s'obtiennent en condensant le chlorure de benzyle ou le bromure de benzhydryle sur les dérivés sodés en α de diphenyl- ou diphenylène-acétates. Le dérivé métallique du diphenylène-acétate se forme plus facilement que celui du diphenylacétate ; cette remarque concorde avec le fait bien connu que l'hydrogène est plus aisément remplacé par un métal, dans le fluorène que dans le diphenyl-méthane.

Quand ces propionates sont saponifiés en acides, la différence entre les esters portant en α deux phényles ou un diphenylène s'accroît encore : on parvient sans peine à l'acide diphenylène-2.2 phényl-3 propionique, IXb (5), mais les deux acides diphenyl-2.2 propioniques sont difficiles à libérer de leurs esters. On signale que l'acide triphényl-2.2.3 propionique, VIIc, avait été déjà obtenu (3) à partir du propionate de benzyle correspondant, alors que l'acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique, VIIIc, n'était pas connu. Certes la lenteur de ces saponifications était attendue. C'est le cas général des acides portant un carbone quaternaire en α , comme l'acide pivalique. Mais les phénomènes observés ici méritent d'être analysés avec soin, au moins pour attirer l'attention sur ce que la saponification, réaction pourtant banale, manque encore d'explication parfaitement cohérente.

Exposons d'abord les faits expérimentaux. En premier lieu, une grande concentration en ions OH^- est nécessaire. Ensuite, les esters méthyliques sont insensibles aux conditions qui agissent sur les esters benzyliques. Enfin, les sels de ces acides tri- et tétra-phényl-propioniques sont partiellement hydrolysés et, même en solution aqueuse aussi fortement alcaline que le mélange réactionnel étendu d'eau en fin de saponification, une fraction notable précipite sous forme d'acide libre.

Outre ces caractères communs, chacune des deux saponifications examinées présente encore une difficulté particulière. Avec l'ester tétraphényl-2.2.3.3 propionique, VIIIa, il faut tenir compte de la

décarboxylation, qui engendre du tétraphényl éthane symétrique. Quant au triphényl-2.2.3 propionate de benzyle, VIIa, il subit une alcoolyse dans la potasse méthanolique, qui le transforme partiellement en triphényl propionate de méthyle, VIIb. On mentionne que cette transestérification n'a pas lieu dans la potasse éthanolique.

Pour interpréter l'ensemble de ces observations, on rappelle que la saponification, ou plus généralement l'alcoolyse alcaline, est une réaction de substitution nucléophile d'ordre 2. Négligeant le complexe intermédiaire encore mal connu, on écrit, alors, l'équilibre :



où R' et R'' peuvent désigner ici : H , CH_3 , C_2H_5 ou $C_6H_5 - CH_2$. D'après cette équation, un excès de $R''O^{\ominus}$ doit favoriser la formation de $R - CO - OR''$. On pourrait songer aussi à invoquer les forces relatives des bases $R''O^{\ominus}$ et $R'O^{\ominus}$ pour expliquer leurs déplacements mutuels. Si on se réfère à un classement d'acides très faibles, comme le sont les alcools ROH (6), leurs bases conjuguées qui sont inversement très fortes, se succèdent en croissant dans l'ordre suivant :



Malheureusement pour cette théorie, c'est justement l'opposé qui se produit : l'ion hydroxyle, $HO^{\ominus}$, ne devrait pas agir sur les esters, et pourtant la saponification a lieu ; l'ion méthylate, $CH_3O^{\ominus}$, devrait être le dernier à provoquer la transestérification, et cependant il remplace bien l'ion benzyloxy, $C_6H_5 - CH_2O^{\ominus}$.

A la vérité, dans le cas particulier de $HO^{\ominus}$, on peut introduire un fait nouveau : l'acide formé, $RCO_2R'' = RCO_2H$, serait transformé irréversiblement en l'ion $RCO_2^{\ominus}$, et la réaction serait rendue complète en sa faveur. Mais l'alcool méthylique persiste à faire exception. On peut seulement remarquer que l'inertie des tri- et tétraphénylpropionates de méthyle et la transestérification en ces esters ne sont qu'un seul aspect de la même singularité : l'équilibre paraît totalement déplacé vers ces esters méthyliques. Il est utile de rappeler à ce propos que le méthanol présente aussi une vitesse et une limite d'estérification (7) supérieures à celles de tous les alcools primaires : cette place est encore surprenante, puisque à partir de l'alcool éthylique, ces mêmes quantités croissent régulièrement avec la longueur de la chaîne.

Si l'influence de l'alcoyle sur les propriétés des esters demeure obscure, par contre, le rôle de l'acyle, tri ou tétra-phénylpropionyle, paraît plus simple. Il suffirait de remarquer que le carbone en α est

quaternaire et chargé de groupements volumineux. Mais on pourrait attendre de cette accumulation d'aryles à caractère négativant un renforcement de l'acidité analogue à celui que provoquent, par exemple, des atomes de chlore dans les acides chloracétiques. Il est donc paradoxal que les acides tri- et tétra-phénylpropioniques se comportent comme des acides très faibles, dont les sels sont hydrolysables. Pour étudier ces acides, que l'on peut appeler aussi benzyl- et benzhydryldiphényl acétiques, il est sans doute intéressant d'examiner, en comparaison, les propriétés connues déjà, de la série des acides phényl acétiques simples et plus spécialement de l'acide triphénylacétique qui possède, lui aussi, un carbone quaternaire en α . En saponifiant par une quantité équimoléculaire de potasse, dans le méthanol à 25°, les mono-, di-, et tri-phényl-acétate de méthyle, Gyr (8) trouve que les constantes de vitesse rapportées à celle de l'acétate de méthyle, ont pour valeurs respectives :

$\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$	1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{CH}_3$	2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{CO}_2\text{CH}_3$	0,25
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3$	0.

L'auteur vérifie que ce dernier ester demeure inaltéré après 5 heures de reflux aux mêmes concentrations, ou après 1 heure de reflux avec la quantité double de potasse.

On voit que le phényle agit d'abord dans le sens favorable que laissait prévoir son effet inductif (-1). Mais, dès le deuxième phényle, et, *a fortiori*, pour le troisième, cette influence est masquée par l'encombrement stérique. Cela se rapproche beaucoup des résultats expérimentaux détaillés plus haut, mais ce ne sont encore que les constantes de vitesse d'une réaction particulière. Il serait erroné d'en induire un classement des forces réelles des acides phénylacétiques, car la force d'un acide est définie uniquement par la constante de son équilibre de dissociation, ou, plus exactement, de son équilibre avec le solvant, qui est, en général, l'eau.

Ici, les constantes d'équilibre dans l'eau croissent, en effet, régulièrement avec le nombre de phényles substituants. Jenkins, par exemple, indique (9) :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$K \times 10^5 = 1,75$	$pK = 4,75$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	4,88	4,31
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCO}_2\text{H}$	11,55	3,94

Malheureusement, l'acide triphénylacétique n'a pu être soumis aux mêmes mesures à cause de son insolubilité. Jenkins lui attribue une valeur numérique ($K \times 10^5 = 25$) plus élevée que les précédentes, en extrapolant assez dangereusement une formule empirique. Or, à s'en tenir à certaines apparences expérimentales, la présence du troisième

phényle n'augmenterait pas du tout l'acidité, mais, au contraire, la ferait tomber brusquement à une valeur minime : en effet, l'acide triphénylacétique semble très faible, puisque ses sels sont hydrolysables (10).

Il y a là une évidente contradiction, qui n'est résolue qu'à l'aide de la notion de pK apparent. C'est la très faible solubilité de l'acide en liqueur alcaline qui perturbe l'équilibre de dissociation, comme l'avait pressenti Gordon Rule (11). Sans recourir à l'équation du produit de solubilité, il suffit de tenir le raisonnement simplifié suivant : par hypothèse, l'acide ne se dissout qu'en proportion infime ; par suite, même au cas de dissociation intégrale, il ne fournira d'anions qu'en très petite concentration, pas plus que n'en donnerait un acide faible. C'est ce pK apparent, qui se manifeste seul dans la pratique ; mais il ne peut être appliqué sans discernement à un problème de structure, où il conduirait à des conclusions fausses.

En réalité, si, par un subterfuge quelconque, on réussit à faire entrer cet acide en solution, les propriétés normales attendues se manifestent. Ainsi, dans des mélanges cellosolve-eau, on n'a aucune difficulté à doser de tels acides. De façon plus précise, G. Charlot et Mme C. Bertin (12) ont élaboré une méthode qui permet d'extrapoler le pK vrai dans l'eau, à partir de mesures effectuées dans divers mélanges acétone-eau. Mme C. Bertin a eu l'extrême obligeance d'examiner les acides qui nous intéressent et nos exceptions sont alors rentrées dans la règle (tableau I).

TABLEAU I

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$pK = \left. \begin{array}{l} 4,87 \\ 4,65 \end{array} \right\} (13)$	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \\ 4,5 \end{array} \right\}$	Proportion minimum d'acétone (concentration 10^{-2} M) 50 o/o
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	3,9	20 o/o

L'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique a été examiné aussi, car, à l'inverse des deux acides précédents, il se prépare sans difficulté. On constate effectivement, qu'il est à la fois plus fort et plus soluble que les deux acides diphénylés en 2. Néanmoins la différence

ne paraît pas telle qu'elle suffise à rendre compte de la surprenante facilité de formation de cet acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique. On ne peut invoquer non plus une diminution notable de l'encombrement stérique : sur des modèles géométriques de Stuart, la libre rotation du carboxyle est à peine moins gênée pour l'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique que pour l'acide triphényl-2.2.3 propionique.

Partie expérimentale.

A. — *Acides diphénylacétique et fluorène carboxylique-9.*

Leurs esters.

Le produit de départ est l'acide benzilique, qui constitue ainsi la matière première de l'ensemble du travail : par réduction (14), on passe à l'acide diphénylacétique, tandis que par action du chlorure d'aluminium (15), on arrive à l'acide fluorène carboxylique-9.

L'estérification des acides diphénylacétique et fluorène carboxylique-9 par l'alcool méthylique ou éthylique, avec une trace d' H_2SO_4 , est aisée, si l'on entraîne l'eau formée par distillation azéotropique du mélange ternaire avec le benzène.

Le diphénylacétate de benzyle est préparé par l'intermédiaire du chlorure d'acide : contrairement aux indications publiées (3), on verse l'alcool benzylique sur le chlorure d'acide, et non l'inverse, car le chlorure d'acide cristallise à la température ambiante ($F_{lit.}$ (16) (56°). De plus, une décoloration au noir (C. E. C. A.) purifie suffisamment le produit brut, sans qu'il soit besoin d'une distillation.

B. — *Acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique.*

PHÉNYL-3 DIPHÉNYLÈNE-2.2 PROPIONATE D'ÉTHYLE, IXa, $C_{23}H_{20}O_2$. — La méthode indiquée par Wislicenus et Mocker (5) donne encore d'excellents résultats quand le potassium est remplacé par le sodium, et l'atmosphère inerte d'hydrogène par de l'azote.

A 0,1 g. de sodium pesé avec les précautions ordinaires, on ajuste exactement 10 fois le poids de diphénylène acétate d'éthyle (1,0 g.), ce qui laisse un très léger excès de sodium. On dissout cet ester dans 30 cm³ d'éther anhydre et, après avoir purgé d'air tout l'appareil, on ajoute le sodium. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, quelques gouttes d'alcool absolu font disparaître complètement le métal en excès (1 heure).

On verse alors une solution de 0,6 g. environ de chlorure de benzyle dans 3 cm³ d'éther anhydre et chauffe à reflux pendant 2 heures.

Après les traitements usuels, le produit brut est lavé par broyage sous alcool. Aiguilles (alcool). $F_{\text{inst.}} 90^{\circ}$ ($F_{\text{lit.}} (5) 90^{\circ}\text{--}91^{\circ}$). Poids obtenu : 1,0 g. Rendement : 70 o/o.

Remarque. — L'eau d'hydrolyse, qui est alcaline, libère par acidification, de l'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique ($F_{\text{lit.}} : 201^{\circ}\text{--}202^{\circ}$ après purification).

ACIDE PHÉNYL-3 DIPHÉNYLÈNE-2.2 PROPIONIQUE, IXb, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. — La saponification à température ambiante, dans la potasse éthylique de l'ester précédent est achevée en moins d'une heure. Après les traitements ordinaires, le produit lavé présente déjà le point de fusion du produit recristallisé (alcool). $F_{\text{inst.}} 202^{\circ}$ ($F_{\text{lit.}} (5) 201^{\circ}\text{--}202^{\circ}$). Rendement : 75 o/o.

CHLORURE $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{OCl}$. — On traite 1 g. d'acide par 0,6 cm^3 de SOCl_2 pur, en chauffant progressivement durant une heure de façon à terminer par un léger reflux. Après refroidissement, on chasse sous vide à température ambiante le chlorure de thionyle en excès. Puis, quelques gouttes d'éther de pétrole amorcent la cristallisation et facilitent l'élimination des dernières traces de SOCl_2 à l'aide d'une deuxième mise sous vide à 60° . Prismes courts (ligroïne $80^{\circ}\text{--}100^{\circ}$). $F_{\text{inst.}} 114^{\circ}\text{--}115^{\circ}$. Masse moléculaire : trouvée [Acidimétrie, dans un mélange acétone (1 partie), eau (2 parties); indicateur : phtaléine du phénol, peu sensible au changement de constante diélectrique du solvant (17)] 325; calculée : 318,79.

Le chlorure se dissout facilement dans une solution de carbonate de sodium environ 10 o/o.

C. — *Acide triphényl-2.2.3 propionique.*

TRIPHÉNYL-2.2.3 PROPIONATE DE BENZYLE, VIIIa, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$. — On pèse rapidement 2 g. environ d'amidure de sodium, de titre connu (teneur supérieure à 80 o/o), et verse immédiatement dans 25 cm^3 d'éther anhydre. Le poids de diphényl-acétate de benzyle (environ 10 g.) est ajusté à la quantité réelle d'amidure pur. Après trois heures de chauffage à reflux, on ajoute au dérivé sodé formé une solution de chlorure de benzyle (environ 4 g.) dans 10 cm^3 de benzène anhydre. On chauffe encore une demi-heure, puis concentre au volume moitié et, versant à nouveau 10 cm^3 de benzène, on continue le chauffage à reflux pendant quatre heures.

Après hydrolyse, le produit est extrait à l'éther et lavé au carbonate pour achever d'éliminer l'acide diphényl-acétique, provenant d'une réaction incomplète. On chasse le solvant, puis l'alcool benzylique présent dans l'huile résiduelle, par un chauffage à 150° sous vide durant une demi-heure. Le produit brut est lavé par broyage

sous alcool. Aiguilles (alcool). $F_{\text{inst.}} 85^\circ$ ($F_{\text{lit.}} (3) 85^\circ$). Poids obtenu : 9,0 g. Rendement : 70 o/o.

ACIDE TRIPHÉNYL-2.2.3 PROPIONIQUE, VIIc, $C_{21}H_{18}O_2$. — 20 g. environ de potasse non carbonatée sont broyés sous 75 cm^3 d'alcool éthylique. On y dissout 10 g. de triphényl propionate de benzyle et chauffe trois heures à reflux.

Comme l'extraction à la soude de cet acide est laborieuse, on ne jette pas le mélange réactionnel sur un grand excès d'eau. On élimine l'alcool benzylique formé, par entraînement à la vapeur : le condensat est d'abord limpide, puis trouble, et enfin limpide à nouveau, ce qui marque la fin de l'opération. Dans le ballon, une huile brune surnage au-dessus de la phase aqueuse jaune. Cette huile, séparée par décantation, est de l'acide libre ; il finit par se dissoudre complètement dans le carbonate de sodium environ 10 o/o, ajouté par fractions successives de 100 cm^3 . Toutes les portions aqueuses rassemblées sont acidifiées et le précipité est essoré après un repos d'une nuit. Tablettes (benzène). $F_{\text{inst.}} 131^\circ\text{--}132^\circ$ ($F_{\text{lit.}} (3) 132^\circ\text{--}133^\circ$). Poids obtenu : 6,5 g. Rendement : 85 o/o.

Masse moléculaire : trouvée [acidimétrie dans un mélange cellosolve-eau en parties égales ; indicateur : phtaléine du phénol] 318 ; calculée 302,35.

Remarque sur la transestérification. — Si l'on opère dans la potasse méthanolique, il se forme au cours du reflux un précipité qui, après filtration et recristallisation de l'acide acétique, est identifié par l'épreuve du mélange au triphényl-2.2.3 propionate de méthyle. Cet ester, déjà connu (4), a été préparé ici par action du méthanol sur le chlorure de triphényl-2.2.3 propionyle (voir ci-dessous), en présence d'une trace de pyridine : $F_{\text{inst.}} 126^\circ\text{--}127^\circ$ ($F_{\text{lit.}} (4) 125^\circ\text{--}127^\circ$). Le triphényl-2.2.3 propionate de méthyle demeure inaltéré après un reflux prolongé dans la potasse méthanolique ; une faible fraction se saponifie pourtant sous l'action de HCl fumant, en tube scellé chauffé 5 heures à 120° .

CHLORURE $C_{21}H_{17}OCl$. — Le mode opératoire est identique à celui du chlorure de l'acide phényl-3 diphenylène-2.2 propionique. Parallélipèdes droits (ligroïne $100^\circ\text{--}120^\circ$), $F_{\text{inst.}} 89^\circ\text{--}90^\circ$ ($F_{\text{lit.}} (18) 90^\circ\text{--}91^\circ$).

Ce chlorure résiste encore partiellement à une heure d'ébullition dans la soude 5 N.

D. — Acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique.

TÉTRAPHÉNYL-2.2.3.3 PROPIONATE DE BENZYLE, VIIIa, $C_{34}H_{28}O_2$. — On opère comme pour le triphényl-2.2.3 propionate de benzyle en versant au lieu de 4 g. de chlorure de benzyle, une solution de 8,5 g.

environ de bromure de benzhydryle (19) dans 10 cm³ de benzène anhydre.

Après hydrolyse, on extrait le produit en ajoutant encore 10 cm³ de benzène. Il demeure ainsi une partie insoluble qui est filtrée et lavée : c'est du tétraphényléthane (quelques décigrammes) identifié par l'épreuve du mélange à un échantillon préparé par doublement du bromure de benzhydryle, en présence de zinc dans l'acide acétique (19), F. 210°. La partie dissoute est traitée comme d'ordinaire et le produit brut est lavé par broyage sous éther isopropylique. Tablettes, parallélogrammes (acide acétique). F_{inst.} 127°-128°. Poids obtenu : 6,5 g. Rendement : 40/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 87,14; H, 6,02. — Tr. : C, 86,9; H, 6,2.

ACIDE TÉTRAPHÉNYL-2.2.3.3 PROPIONIQUE, VIIIc, C₂₇H₂₂O₂. — Le tétraphényl propionate de benzyle n'est pas saponifié, ni transestérifié, par la potasse méthanolique au reflux. La température doit être supérieure à 100°. Même à l'ébullition du cellosolve (Emkanol E. G. 134°-135°); un excès de 10 molécules de potasse n'agit encore que lentement. Les quantités préconisées ici correspondent à un excès de 50 molécules; la durée de réaction s'en trouve très diminuée, mais le jaunissement par chauffage est intense : il peut être atténué par addition d'hydrosulfite.

30 g. environ de potasse non carbonatée sont broyés sous 150 cm³ de cellosolve. On y dissout 5 g. de tétraphényl propionate de benzyle et porte le ballon dans un bain d'huile à 180° de façon que s'établisse rapidement un reflux effectif d'un quart d'heure. Le dispositif d'entraînement à la vapeur, mis en route pendant ce temps, reçoit aussitôt ce même ballon, encore chaud : l'entraînement doit être le plus rapide possible (moins d'une heure) sans que le volume devienne inférieur aux 150 cm³ du début.

Dès qu'apparaissent des particules solides ou huileuses isolées (250 à 300 cm³ de condensat), on essore dans une fiole Pyrex : le tétraphényl éthane reste sur filtre et devient blanc par lavage à l'eau bouillante. On en recueille 0,4 g. (environ 10 o/o). Le filtrat, coloré, doit demeurer limpide et ne se troubler que par refroidissement.

Après acidification, le précipité ne peut être essoré, mais doit être extrait au benzène; un lavage au carbonate atténue beaucoup la couleur de la couche organique, et ne dissout que très peu d'acide tétraphényl propionique. Après lavage à l'eau, séchage sur CaCl₂ et distillation du solvant, le résidu est lavé par broyage sous méthanol. Ce produit lavé est généralement de pureté suffisante : F. 201°-202°. Poids obtenu 2,8 g. Rendement 70 o/o. Bâtonnets courts ou tablettes (acide acétique). F_{inst.} 205°-206°. Poids obtenu : 2,1 g. Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,68; H, 5,86. — Tr. : C, 86,0; H, 6,0.

Masse moléculaire : trouvée (acidimétrie identique à celle de l'acide triphényl propionique) 365 ; calculée 376,45.

CHLORURE $C_{27}H_{21}OCl$. — Le mode opératoire est identique à celui du chlorure de l'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique Bâtonnets (ligroïne 60°-80°). $F_{inst.}$ 130°.

Anal. : Calc. o/o : Cl, 8,93. — Tr. : Cl, 9,0.

Ce chlorure résiste encore partiellement à une heure d'ébullition dans la soude 5 N.

TÉTRAPHÉNYL-2.2.3.3 PROPIONATE DE MÉTHYLE, VIIIb, $C_{28}H_{24}O_2$. — Le procédé indiqué par Schlenk (4) a été repris : le dérivé sodé du diphenyl acétate de méthyle, obtenu par le triphénylméthyle sodium, est chauffé deux heures au reflux du toluène en présence de bromure de benzhydryle. La manipulation du triphénylméthyle-sodium (20) est plus délicate que celle de l'amidure de sodium : pour demeurer en atmosphère d'azote, on siphonne la solution du réactif dans la solution étherée de 1 g. de diphenyl acétate : le dérivé sodé précipite instantanément. On évite tout transvasement en decantant l'éther par centrifugation et en versant aussitôt la solution toluénique de bromure de benzhydryle dans le même tube, où l'on poursuit le chauffage. Deux recristallisations (acide acétique) sont nécessaires pour atteindre le point de fusion constant. $F.$ lente et inst. 112°-113°. ($F_{lit.}$ (4) 110°). Poids obtenu : 0,4 g. Rendement : 25 o/o. (non précisé par Schlenk).

Ce produit a été identifié par l'épreuve du mélange à celui qui résulte de l'action du méthanol sur le chlorure de l'acide tétraphénylpropionique, VIIIc, en présence d'une trace de pyridine.

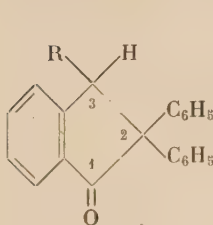
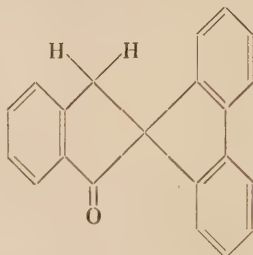
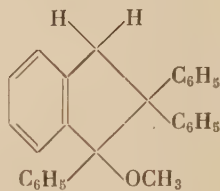
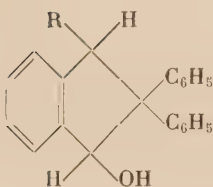
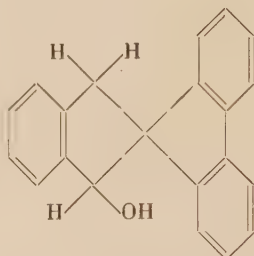
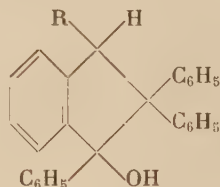
Cet ester méthylique, traité par la potasse comme le tétraphénylpropionate de benzyle, n'est saponifié qu'en faible proportion.

CHAPITRE II

INDANONES ET INDANOLS DIARYLÉS EN 2

Les indanones ont été préparées par cyclisation des acides phényl-3 propioniques étudiés au chapitre précédent. Pour cette opération, l'acide sulfurique est à déconseiller, bien qu'il ait l'avantage d'agir directement sur les esters. Ainsi, le triphényl-2.2.3 propionate de méthyle, VIIIb, insaponifiable dans les conditions usuelles, peut fournir la diphenyl-2.2 indanone, Xa, mais les rendements, médiocres, n'ont pas pu être améliorés.

Il vaut mieux effectuer une réaction interne de Friedel et Crafts sur les chlorures des acides précédents. Les trois cétones, diphenyl-2.2 indanone-1, *Xa*, triphényl-2.2.3 indanone-1, *Xb*, et diphenylène-2.2 indanone-1, *XI*, sont des produits nouveaux. On reviendra sur un travail antérieur (18) où a été entrevue la diphenyl-2.2 indanone.

*Xa* R = H*Xb* R = C₆H₅*XI**XVI**XII* R = H*XIV* R = C₆H₅*XIII**XVa* R = H*XVb* R = C₆H₅

On vérifie que le benzène, utilisé comme solvant, ne donne pas de réactions secondaires : en opérant dans le sulfure de carbone, on aboutit au même produit que dans le benzène. Les expériences de Rothstein (21), entre autres, confirment ce fait que la cyclisation, chaque fois qu'elle peut se produire, est beaucoup plus rapide que l'acylation ou l'alcoylation (avec décarbonylation) par le benzène :



Dans l'ordre de facilité décroissante de cyclisation, les acides se rangent ainsi : triphényl-2.2.3 propionique, diphenylène-2.2 phényl-3 propionique et tétraphényl-2.2 3.3 propionique. Cette dernière place est un peu surprenante, puisque le tétraphényl-2.2.3.3 propionyle offre deux fois plus de positions ortho favorables, que son terme inférieur avec un seul phényle en 3. En réalité, une autre réaction entre en compétition ; les résidus de cette préparation contiennent une part notable de tétraphényléthane Il y a décarbonylation du chlorure par AlCl₃.

Les propriétés de ces cétones paraissent subordonnées à l'encombrement stérique. D'abord, le carbonyle est très peu réactif: on n'a pu préparer ni oxime, ni semi-carbazone. Seule la diphényl-2.2 indanone, *Xa*, fournit péniblement une dinitro-2.4 phénylhydrazone. La littérature indique que la diméthyl-2.2 indanone (22) présente une inertie analogue. De plus, on caractérise nettement une isomérisie, probablement syn et anti, sur cette hydrazone de la diphényl-2.2 indanone. Les deux variétés se transforment réciproquement l'une en l'autre dans l'acide acétique, à chaud. Ensuite, ce même carbonyle de la diphényl-2.2 indanone est insensible aux conditions ordinaires de la réduction de Clemmensen ou de Wolff-Kischner modifiée par Huangmidlon: le diphényl-2.2 indane symétrique demeure inconnu.

Un dernier aspect de cette gêne stérique, qui affecte le caractère du carbonyle-1, se manifeste sur le méthylène opposé, marqué en 3, de la diphényl-2.2, indanone, *Xa*: il résiste à l'oxydation par le bioxyde de sélénium ou à la condensation avec la paranitrosodiméthylaniline.

Cette passivité des indanones se manifeste encore dans la préparation des indanols. La réduction catalytique en alcools secondaires nécessite une grande quantité de catalyseur, conformément aux mesures relatives à l'influence des proportions de nickel Raney sur la vitesse d'hydrogénation (23). Il vaut mieux employer l'hydruire mixte de lithium et d'aluminium, ou, plus commode à manier, le borohydruire de potassium.

La phénylation par le bromure de phénylmagnésium, des indanones en alcools tertiaires exige un grand excès de magnésien. Les composés obtenus sont les suivants: le diphényl-2.2 indanol-1, XII, le diphénylène-2.2 indanol-1, XIII, le triphényl-2.2.3 indanol-1, XIV, le triphényl-1.2.2 indanol-1, XVa, le tétraphényl-1.2.2.3 indanol-1, XVb. Le triphényl-1.2.2 indanol, XVa, tient une place à part, car, seul de tous ces composés, il aurait été déjà décrit (18). Utilisant une méthode apparemment semblable à celle qui a été exposée ici, Schlenk prépare la diphényl-2.2 indanone-1 (1), mais n'obtient qu'une huile incristallisable; il traite alors directement ce mélange huileux par le bromure de phénylmagnésium et annonce comme résultat le triphényl-1.2.2 indanol fondant à 172°-173°. Or, l'indanone ici cristallisée, soumise à la même opération, fournit un corps tout autre fondant à 133°-134°.

On va d'abord démontrer que le prétendu triphényl-1.2.2 indanol-1 de Schlenk est en réalité un éther méthylique.

En premier lieu, l'écart des points de fusion n'est dû ni à une solvation, ni à une transformation polymorphique d'un même produit,

(1) Contrairement au tableau d'*Organic Reactions*, 1941, 2, 148, la diphényl-2.2 indanone n'est pas décrite à la référence indiquée, (22), et constitue bien un produit nouveau.

puisque l'on vérifie que les fusions lente et instantanée du corps à bas point de fusion sont identiques. Comme la formule XVa de cet indanol ne comporte pas d'isomérisie, les deux composés sont donc différents.

Les essais nombreux et variés, effectués pour déceler l'existence d'un autre corps, soit intermédiaire, soit, inversement, produit de transformation de ma cétone ou de son dérivé phényle, sont tous restés infructueux.

Or Schlenk déclare expressément qu'il n'a isolé son produit qu'après macération prolongée du mélange brut sous méthanol. Comme l'indanol et son éther méthylique ont des compositions centésimales voisines et que Schlenk n'indique aucun dosage d'hydrogène mobile, il convenait de soumettre l'indanol de F. 133° au même traitement. Au contact du méthanol, à température ambiante, cet alcool tertiaire demeure pourtant intact; mais une trace d'acide fort suffit à déclencher la méthylation. On constate alors que cet éther possède le même point de fusion 170° que le triphényl-1.2.2 indanol-1 annoncé par Schlenk. Pour plus de sûreté, on a préparé le même éther d'une seconde façon, bien distincte, sans utiliser d'acide, par action de l'iodure de méthyle en présence de potasse.

Ayant ainsi de fortes raisons d'estimer que Schlenk n'a pas isolé le carbinol issu de l'indanone, mais son éther méthylique, il m'incombait désormais d'établir l'exactitude de la constitution XVa, attribuée au produit de F. 133°. A cet effet, il suffit de prouver que deux phényles occupent bien le sommet 2 de l'indanone de départ et qu'ils y sont demeurés lors de la phénylation en indanol. On voit sur les formules Xa et XVa que, dans cette hypothèse, ces phényles geminés se trouvent en α du méthylène 3. Cette proximité suggère l'éventualité de transpositions, car, en remplaçant un hydrogène de ce méthylène par une fonction monovalente quelconque, le carbone secondaire obtenu sera au voisinage d'un carbone quaternaire : c'est la condition d'un réarrangement du type rétropinacologique.

Ces migrations avaient même donné quelques craintes au cours de la synthèse et il paraît téméraire de prétendre régler un problème de constitution, en provoquant précisément l'accident qui, d'habitude, en complique lâcheusement la solution. Mais, ici, la démonstration peut s'appuyer sur un exemple très voisin : la diphényl-3.3 indanone-1, XVII, isomère de l'indanone de départ, se prête à une transposition, déjà soigneusement étudiée. Moureu, Dufraisse et Baylocq (24), en effet, ont montré que le dérivé mono-bromé au sommet 2, XVIII, perdait HBr par chauffage et se réarrangeait quantitativement en diphényl-2.3 indénone-1, XIX. Parallèlement, il est visible que la diphényl-2.2 indanone, Xa, dans des conditions analogues, devrait fournir aussi facilement la même diphénylindénone, XIX, mais par un déplacement du phényle en sens opposé. De même,

née, inférieur à celui de la littérature (18) (25), 143° pour 153°. Par précaution, la même méthylation est effectuée dans des conditions différentes, en milieu basique. En outre, il y a concordance avec les auteurs mentionnés (18) (25), non seulement pour le triphényl-1.2.3 indénol-1 initial, XXI, mais aussi pour le triphényl-1.2.3, indène, XXIV, fourni par la réduction au sodium. Il n'y a donc aucun doute sur la constitution XXII de l'éther méthylique suspect et le point de fusion 153°, antérieurement publié, doit être rectifié en 143°.

Comme propriété de ces indanols, il faut noter qu'aucun hydrazide ne permet de substituer un halogène à l'hydroxyle : il y aurait passage immédiat à l'éthylénique, ce qui revient globalement à une déshydratation de l'indanol en indène, et sera utilisé au chapitre suivant.

Partie expérimentale.

A. — Indanones.

DIPHÉNYL-2.2 INDANONE-1, XIa, $C_{21}H_{16}O$. — On dissout, dans 5 cm³ de benzène déthiophéné anhydre le chlorure brut, préparé à partir de 1 g d'acide triphényl-2.2.3 propionique. On refroidit dans un bain glacé et ajoute par petites portions 0,5 g. de chlorure d'aluminium sublimé. Le bain glacé est retiré quand, après addition complète, la réaction s'est apaisée. On agite le mélange à température ambiante, pendant une demi-heure.

Après l'hydrolyse sur glace et les traitements usuels, le produit brut est lavé par broyage sous cyclohexane. Tablettes carrées (cyclohexane) incolore après décoloration au noir (C. E. C. A.). F_{inst} 95°-96°. Poids obtenu : 0,65 g. Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 88, 70; H, 5,67; H mobile, O. — Tr. : C, 88,5; H, 5,8; H mobile, 0,0.

L'absence d'hydrogène mobile montre qu'il n'y a pas d'énolisation. La durée de réaction dépend de la quantité de matière traitée (un quart d'heure pour 0,1 g.; 2 heures pour 10 g.). Le chlorure d'acide qui n'aurait pas réagi, est trop stable pour être éliminé par simple lavage au carbonate. Les solvants hydroxylés sont donc interdits pour la recristallisation.

Cette cétone ne réagit pas du tout sur l'hydroxylamine, même après chauffage de plusieurs heures à 150° (tube scellé) en milieu neutre, acide ou basique.

DINITRO-2.4 PHÉNYLHYDRAZONE, $C_{27}H_{20}O_4N_4$. — On dissout 0,5 g. de dinitro-2.4 phénylhydrazine dans 5 cm³ d'alcool absolu chaud, contenant 1 cm³ d'acide sulfurique et ajoute une solution de 0,5 g.

d'indanome dans 20 cm³ d'alcool absolu. On chauffe à reflux pendant six à huit heures pour rendre la réaction complète. Après essorage et lavage à l'alcool sulfurique, puis à l'alcool pur, on obtient 0,8 g. (rendement sensiblement quantitatif) d'un produit fondant vers 250°, qui est un mélange de deux variétés, rouge et jaune.

En une seule recristallisation du xylène (20 cm³ par gramme) on obtient des cristaux massifs, rubis F 270° pour F_{inst. pur} 273°-274°. Poids obtenu : 0,4 g. Rendement : 50 o/o.

Les liqueurs-mères précédentes sont concentrées sous vide et le résidu est soumis à un reflux de deux heures dans l'acide acétique. On laisse refroidir lentement, en vérifiant au microscope qu'il n'apparaît pas de cristaux rouges, et on essore rapidement. Le produit est recristallisé de l'acide acétique (100 cm³ par gramme). Aiguilles jaunes, à éclat doré. F 290° pour F_{inst. pur} 291°-292°. Poids obtenu : 0,2 g. Rendement : 25 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 69, 82 ; H, 4,34 ; N, 12,06. — Tr. : forme rouge : C, 70,0 ; H, 4,5 ; N, 12,1 ; forme jaune : C, 69,9 ; H, 4,6 ; N, 12,0.

Du point de vue de l'isomérisie, présumée syn et anti, on montre d'abord que les deux variétés sont des corps différents : le point de fusion de leur mélange accuse une nette dépression et leur forme cristalline persiste même après amorçage avec la variété opposée. De plus, ces deux composés distincts se transforment l'un en l'autre : en plongeant dans un bain d'huile à 120°, deux tubes scellés contenant quelques cristaux d'isomère pur et un peu d'acide acétique, on voit apparaître la variété opposée, assez vite (une demi-heure) à partir de la variété à bas point de fusion et beaucoup plus lentement (plusieurs heures) à partir de la variété à haut point de fusion ; l'équilibre est d'ailleurs nettement déplacé vers celle-ci, mais non pas totalement, car on vérifie que l'altération des cristaux rubis, amorcée si rapidement, n'est pas complète après douze heures de chauffage. Ces relations de tautomérisie simplifient, comme on l'a vu, la séparation des deux variétés, mais les premiers cristaux purs ont été isolés par évaporation lente en récipient stérilisé d'amorces, et triage à la main.

DIPHÉNYLÈNE-2.2 INDANONE-1, XI, C₂₁H₁₄O. — Comme pour la diphenyl-2.2 indanone, on effectue la cyclisation du chlorure brut préparé à partir de 1 g. d'acide phenyl-3 diphenylène-2.2 propionique. L'arrêt du dégagement d'HCl indique la fin de la réaction (environ une heure).

Après hydrolyse, 100 cm³ de toluène sont nécessaires à l'extraction. Le produit brut est lavé à l'éther. Aiguilles et parallélogrammes (benzène). F_{inst.} 234°-235°. Poids obtenu : 0,6 g. Rendement : 60 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,33 ; H, 5,00. — Tr. : C, 89,1 ; H, 4,9.

Masse moléculaire : trouvée (cryoscopie Rast en capillaire scellé sous vide) 257. — Calculée : 282,22.

Cette indanone ne réagit pas avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine, après douze heures de reflux dans l'alcool sulfurique.

TRIPHÉNYL-2.2.3 INDANONE-1, Xb. $C_{27}H_{20}O$. — Comme pour la diphenyl-2.2 indanone, on effectue la cyclisation du chlorure brut préparé à partir de 1 g. d'acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique, en prolongeant la réaction durant une heure et demie.

Trapèzes et hexagones allongés (cyclohexane). $F_{inst.}$ 138°-139°. Poids obtenu : 0,5 g. Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,97 ; H, 5,59. — Tr. : C, 89,9 ; H, 5,7.

La chromatographie sur alumine des résidus de préparation sépare un peu d'indanone (dont le rendement global atteint ainsi 65 o/o) et une quantité notable de tétraphényléthane (25 o/o). Un produit incristallisable passe en tête.

Cette indanone ne réagit pas avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine, après douze heures de reflux dans l'alcool sulfurique.

B. — Indanols.

DIPHÉNYL-2.2 INDANOL-1, XII, $C_{24}H_{18}O$. — On hydrogène sous acétate d'éthyle, 1 g. de diphenyl-2.2 indanone en présence de nickel Raney préparé à partir de 20 g. d'alliage à 50 o/o. Quantité d'hydrogène absorbé : environ 100 cm³ (120 o/o) en deux heures. Après filtration, la solution est concentrée avec précaution, sous vide, sans que le bain-marie dépasse 50°. Ce produit brut est pratiquement pur (rendement quantitatif). Losange (cyclohexane). $F_{inst.}$ 109°-110°. Poids obtenu : 0,75 g. Rendement : 75 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,07 ; H, 6,33 ; H mobile, 0,35. — Tr. : C, 88,2 ; H, 6,45 ; H mobile, 0,35.

DIPHÉNYLÈNE-2.2 INDANOL-1, XIII, $C_{24}H_{16}O$. — Après avoir mélangé intimement à sec 1 g. de diphenylène-2.2 indanone et 0,9 à 1 g. de BKH₄, on verse 40 cm³ de méthanol et laisse reposer deux heures environ ; le résidu non dissous est insignifiant. On jette sur 400 cm³ de soude normale, agite vigoureusement, et extrait avec 80 cm³ d'éther. Après les traitements habituels, on obtient un produit pratiquement pur (Rendement sensiblement quantitatif). Aiguilles et parallélogrammes allongés (benzène) dimorphes : $F_{inst.}$ 160° avec resolidification et deuxième $F_{inst.} = F_{lente}$ 167°-168°. La variété insta-

ble n'est pas un solvat, car elle ne subit aucune perte de poids en se transformant en la variété de point de fusion plus élevé.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,70 ; H, 5,67 ; H mobile, 0,35. — Tr. : C, 88,8 ; H, 5,75 ; H mobile, 0,38.

TRIPHÉNYL-2.2.3 INDANOL-1, XIV, $C_{27}H_{22}O$. — On traite 1 g. de triphényl-2.2.3 indanone-1 par BKH_4 , comme la diphenylène-2.2 indanone-1. Le produit brut est pratiquement pur, mais ne cristallise qu'après un long amorçage, sous un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Parallélogrammes (cyclohexane) $F_{inst.}$ 132°-133°.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,45 ; H, 6,12 ; H mobile, 0,28. — Tr. : C, 89,4 ; H, 6,3 ; H mobile, 0,23.

TRIPHÉNYL-1.2.2. INDANOL, XVa, $C_{27}H_{22}O$. — On prépare un magnésien avec 0,8 g. et 4 cm³ de C_6H_5Br dans 30 cm³ d'éther anhydre. On y verse la solution de 5 g. de diphenyl-2.2 indanone-1 dans 25 cm³ de toluène anhydre et chauffe rapidement jusqu'à ce que le reflux se rétablisse à nouveau, pour une demi-heure.

Après hydrolyse sur glace — NH_4Cl , lavages à NH_4Cl et décantation, on ajoute 100 cm³ de toluène et on concentre cette phase toluénique par entraînement à la vapeur. La solution est décantée et séchée sur $CaCl_2$; le solvant est chassé sous vide au bain-marie. L'huile résiduelle est lavée par broyage sous un peu de ligroïne 60°-80°. Parallélogrammes, losanges ou hexagones allongés (ligroïne 60°-80°). $F_{lente et inst.}$ 133°-134°. Poids obtenu : 4,5 g. Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,45 ; H, 6,12 ; H mobile, 0,28. — Tr. : C, 89,4 ; H, 6,3 ; H mobile, 0,26.

La diphenyl-2.2 indanone réagit difficilement sur C_6H_5MgBr (ou C_6H_5Li) : il faut élever la température et employer un grand excès de magnésien (environ 3 fois la quantité théorique), ce qui oblige à une purification par entraînement à la vapeur. L'hydrolyse en milieu acide fait diminuer le rendement.

ETHER MÉTHYLIQUE OU MÉTHOXY-1 TRIPHÉNYL-1.2.2 INDANE, XVI, $C_{28}H_{24}O$. — On ajoute à 1 g. de triphényl-1.2.2 indanol-1, 10 cm³ d'une solution méthanolique contenant environ 2 o/o d' H_2SO_4 et abandonne une nuit ; il suffit ensuite de laver au méthanol. Parallélipèdes droits incolores (acétone) $F_{lente et inst.}$ 170°-171°. Poids obtenu : 0,7 g. Rendement : 65 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,32 ; H, 6,43 ; H mobile, 0. — Tr. : C, 89,0 ; H, 6,3 ; H mobile, 0,0.

La chromatographie des résidus n'a séparé qu'un peu d'éther méthylique (dont le rendement global atteint ainsi 85 o/o) et de

l'indanol initial (10 o/o). Il n'y aurait pas de déshydratation en indène, à cette dilution d' H_2SO_4 .

Pour assurer sa constitution, on a préparé le même éther en évitant toute trace d'acide on fait agir sur l'indanol l'iodure de méthyle, en présence de potasse, à 50°, en tube scellé durant 10 jours. F. mélange 168°.

TÉTAPHÉNYL-1.2.2.3 INDANOL-1, XVb, $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}$. — On prépare un magnésien avec 0,1 g. Mg et 0,5 cm³ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ dans 5 cm³ d'éther anhydre. On y verse la solution de 0,5 g. de triphényl-2.2.3 indanone dans 10 cm³ de toluène anhydre, et on chauffe deux heures, en élevant lentement la température de façon qu'au bout d'une demi-heure environ, le reflux régulier s'établisse vers 100°.

Hydrolyse et lavages comme pour le triphényl-1.2.2 indanol 1 : le produit cristallise assez facilement pour que l'entraînement à la vapeur soit inutile. Octaèdres massifs (cyclohexane) $F_{\text{inst.}}$ 224°. Poids obtenu : 0,35 g. Rendement : 60 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 90,37 ; H, 5,98 ; H mobile, 0,23. — Tr. : C, 89,9 ; H, 6,0 ; H mobile, 0,18.

C. — *Transpositions utilisées comme preuves de structure.*

BROMO-3 DIPHÉNYL-2.2 INDANONE-1, XX, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{OBr}$. — On mélange intimement à sec 0,1 g. de diphényl-2.2 indanone, 0,09 g. de N-bromo succinimide et 0,005 g. de peroxyde de benzoyle fraîchement préparé. On ajoute 5 cm³ de tétrachlorure de carbone, et chauffe à reflux pendant une heure, jusqu'à ce que l'on voit surnager la succinimide formée. Après refroidissement vers 0°, on essore la succinimide et chasse le solvant. Il faut deux recristallisations de l'acétate d'éthyle, pour amener le point de fusion à 152°-153°. Tablettes rectangulaires ou prismes droits. Poids obtenu : 0,05 g. Rendement : 30 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 69,43 ; H, 4,16 ; Br, 22,00. — Tr. : C, 69,0 ; H, 4,1 ; Br, 21,8.

DIPHÉNYL-2.3 INDÉNONE-1, XIX, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$. — On chauffe 10 mg. de bromo-3 diphényl-2.2 indanone-1 à la flamme très fine, de façon que le produit distille rapidement à travers la section du tube surchauffée au préalable. Poids obtenu : 7,5 mg. Rendement sensiblement quantitatif en un produit rouge de F. 150°.

Ce produit de pyrolyse, recristallisé du cyclohexane, ne donne pas de dépression en mélange avec un échantillon de diphényl 2.3 indénone préparé à partir de la bromo-2 diphényl-3.3 indanone-1 (24) : F_{lente} 152° ($F_{\text{litt.}}$ (24) 152°).

BROMO-3 MÉTHOXY-1 TRIPHÉNYL-1.2.2 INDANE, XXIII, $C_{28}H_{23}OBr$. — On mélange intimement à sec 1,0 g. d'éther méthylique du triphényl-1.2.2 indanol et 0,5 g. de N-bromo succinimide. On ajoute 25 cm³ de tétrachlorure de carbone et chauffe à reflux une heure. Après refroidissement vers 0°, on essore la succinimide et chasse le solvant. Après un lavage à l'éther ordinaire, le résidu est pratiquement pur. Prismes droits à base losange, hexagone ou octogone (ligroïne 85°-100°). $F_{inst.}$ 159° (déc.). Poids obtenu : 0,8 g. Rendement : 65 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 73,85 ; H, 5,09 ; Br, 17,55. — Tr. : C, 74,1 ; H, 5,4 ; Br, 17,4.

TRIPHÉNYL-1.2.3 INDÉNOL-1, XXI, $C_{27}H_{20}O$. — On dissout 1 g. de diphényl-2.3 indénone dans 20 cm³ d'éther anhydre et 10 cm³ de benzène anhydre et on ajoute le volume d'une solution titrée de C_6H_5Li (environ 1,25 N) correspondant à un léger excès de réactif. Il y a décoloration immédiate et échauffement. On termine par un bref reflux.

Après l'hydrolyse sur glace et les lavages usuels, l'huile résiduelle cristallise spontanément et le produit lavé par broyage sous ligroïne et essorage est de pureté généralement suffisante. Poids obtenu : 0,9 g. Rendement : 70 o/o. Losanges (ligroïne 80°-100°). $F_{inst.}$ 128° ($F_{lit.}$ (18) 129°).

Note. — Le phényllithium est préférable au bromure de phénylmagnésium ; le produit cristallise sans aucune des difficultés signalées antérieurement (18) (25).

ETHER MÉTHYLIQUE OU MÉTHOXY-1 TRIPHÉNYL-1.2.3 INDÈNE, XXII, $C_{28}H_{22}O$. — a) *Ethérification du triphényl-1.2.3 indénol, XXI.* — Le même produit est obtenu en milieu acide, par le méthanol, contenant une trace d' H_2SO_4 , comme l'indique Schlenk (18) et en milieu basique, par l'iodure de méthyle, en présence de potasse, à 50°, en tube scellé durant 8 jours. Losanges (ligroïne 60°-80°). $F_{lente et inst.}$ 143° [$F_{lit.}$ (18) (25) 153° ; la concordance sur l'indénol initial et sur l'indène dérivé achève de montrer que ce point de fusion doit être rectifié en 143°].

b) *Débromhydratation du bromo-3 triphényl-1.2.2 méthoxy-1 indane, XXIII.* — On chauffe à reflux durant trois heures une solution de 50 mg. de dérivé bromé XXIII, dans 5 cm³ de potasse méthanolique environ 10 o/o. Après les traitements usuels, on obtient 40 mg. (rendement sensiblement quantitatif) d'un produit brut qui fond peu nettement vers 140°.

Le produit de débromhydratation, recristallisé de la ligroïne 60°-80°, ne donne pas de dépression en mélange avec l'éther méthylique du triphényl-1.2.3 indénol préparé en a) : F_{lente} 143°.

TRIPHÉNYL-1.2.3 INDÈNE, XXIV, $C_{27}H_{20}$. — a) *Réduction du méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène* (18). — Dans un tube rodé à parois épaisses, on dissout le méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène dans l'éther anhydre et l'on ajoute un morceau de sodium et quelques billes de verre. Après six heures d'agitation, on détruit le dérivé sodé jaune par l'alcool mélangé d'acide acétique. Aiguilles (acétone). $F_{inst.} 133^{\circ}$ ($F_{lit.}$ (18) 135°).

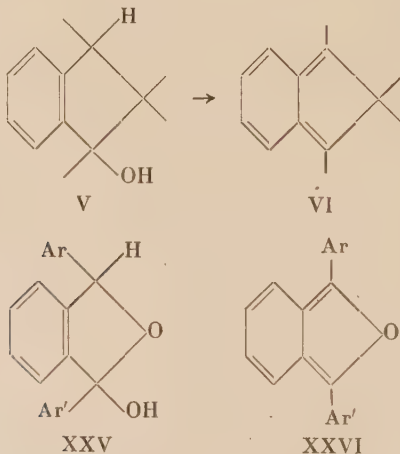
Si le dérivé sodé est traité en milieu alcalin, il s'autoxyde à l'air en triphényl-1.2.3 indénol-1. $F_{mélange} 128^{\circ}$.

b) *Déshydratation du triphényl-2.2.3 indanol-1* (voir Ch. III).

CHAPITRE III

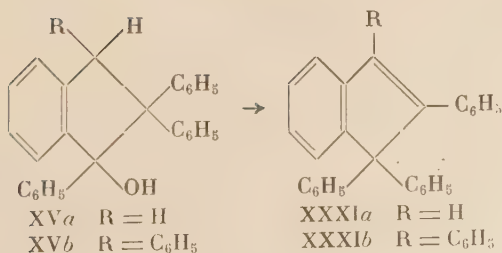
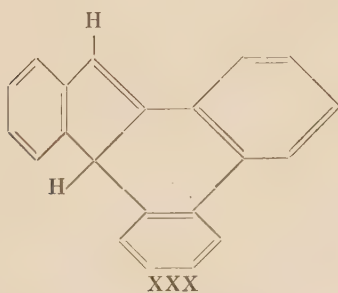
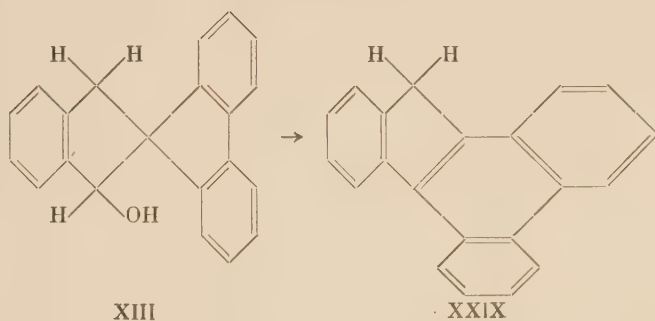
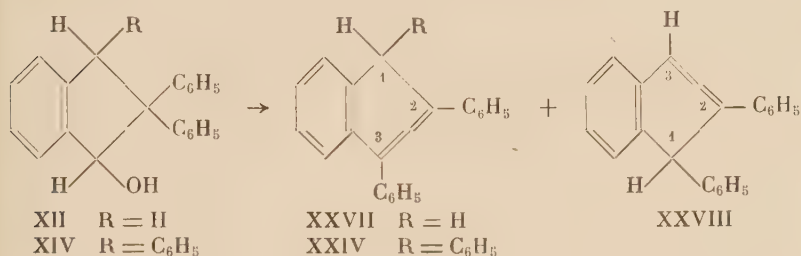
DÉSHYDRATATION DES INDANOLS DIARYLÉS EN 2

En possession des indanols V, dont le sommet 2 est bloqué par deux phényles ou un diphenylène, il suffit, en principe, d'opérer une déshydratation transannulaire, entre les sommets 1 et 3, pour aboutir aux isoindènes VI, de structure orthoquinonique :



Il est aisé de justifier par des analogies cette formation d'un enchaînement diénique inclus dans un cycle. Par exemple, les diaryl isobenzofurannes XXVI tirent leur structure orthoquinonique d'une déshydratation obéissant au processus indiqué, XXV à XXVI. Ici, la même méthode, appliquée aux indanols V, conduit à une série d'indènes normaux, issus de transpositions du type rétopinacolique.

Les résultats détaillés sont les suivants : la déshydratation du diphenyl-2.2 indanol-1, XII, fournit un mélange des indènes diphenylés-2.3 et-1.2, XXVII et XXVIII. On vérifie que ces deux carbures, déjà bien connus (26), soumis, même plus longtemps, aux mêmes traitements déshydratants, ne s'isomérisent pratiquement pas l'un en l'autre.



Le produit brut de déshydratation du diphenylène-2.2 indanol, XIII, est aussi un mélange de deux fractions. Le premier produit est le dibenzo-1.2.3.4 fluorène attendu, XXIX, qui provient d'un réarrangement analogue au précédent : le fluorénylidène s'étend en phénanthrène, lequel, accolé au noyau pentagonal de l'indène, reconstitue cet autre fluorène XXIX.

Mais la seconde portion, beaucoup moins abondante, renferme plusieurs constituants qui ne sont pas des isomères du dibenzofluorène : leur masse moléculaire globale est le double de celle de ce composé. On a séparé un hydrocarbure, qui répondrait à la formule $C_{42}H_{30}$, mais sans pouvoir en préciser la structure, car cette étude est rendue délicate par la sensibilité de ce corps à la chaleur, surtout en présence d'air. En tout cas, il est clair que l'['indéno-1'.2']-9.10 dihydro-9.10 phénanthrène, XXX, qui correspondrait au diphenyl-1.2 indène, XXVIII, issu du diphenyl-2.2 indanol, XII, ne se forme pas en quantités décelables.

Tous les autres indanols ne donnent qu'un seul indène, comme l'atteste la chromatographie du produit brut de déshydratation. Le triphenyl-2.2.3 indanol-1, XIV, fournit le triphenyl-1.2.3 indène, XXIV ; le triphenyl-1.2.2 indanol-1, XVa, le triphenyl-1.1.2 indène, XXXIa ; le tétraphenyl-1.2.2.3 indanol-1 XVb, le tétraphenyl-1.1.2.3 indène, XXXIb. L'ensemble de ces transpositions sera analysé du point de vue théorique au dernier chapitre.

Ces hydrocarbures, tous déjà décrits sauf un, ont été authentifiés par leurs caractères propres, ou par l'épreuve du mélange avec un échantillon de référence. Seul, le triphenyl-1.1.2 indène, XXXIa est nouveau : il exige une étude spéciale.

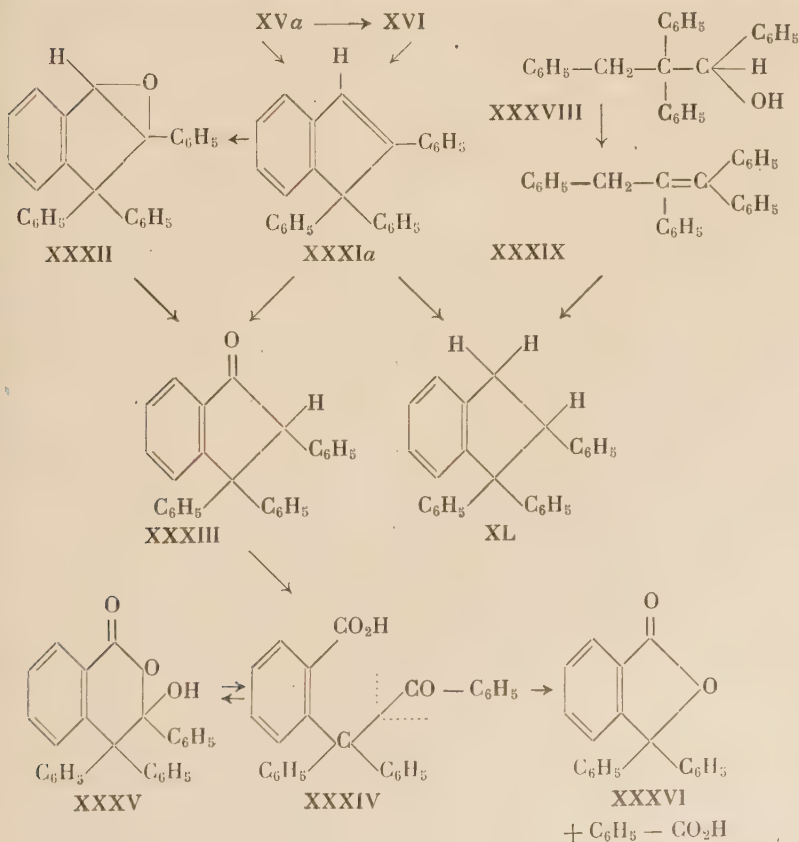
D'abord, on a vérifié, à l'aide du point de fusion mélangé, que l'hydrocarbure unique, issu de la déshydratation du triphenyl-1.2.2 indanol, XVa, n'était pas le triphenyl-1.2.3 indène isomère, XXIV. Puis par oxydation chromique, on l'a transformé en triphenyl-2.3.3 indanone-1, XXXIII, que Koelsch (27), puis Gagnon (28), ont déjà obtenue d'autre manière, et que l'on a identifiée à un échantillon préparé suivant la technique de Koelsch. L'oxydation permanganique dans l'acétone légèrement acidifié conduit à un autre produit qui est l'époxy XXXII : il s'isomériserait aisément par les acides en l'indanone précédente. Le tétracétate de plomb est sans action sur cet indène.

Or, jusqu'ici, cette triphenyl indanone n'a été obtenue qu'en présence de chlorure d'aluminium : craignant l'éventualité de réarrangements, que Koelsch aussi avait d'ailleurs envisagée, on a jugé utile de confirmer encore cette structure par une voie tout autre. Si la cétone est représentée par la formule XXXIII, elle doit être énolisable. Effectivement, le produit se dissout dans la potasse méthanolique avec une coloration jaune pâle (27) et cette solution est autoxydable : il se produit une scission en acide benzopinacolone orthocarboxyli-

que, XXXIV, selon une réaction générale (29) des cétones énolisables. L'indanone XXXIII réagit sous cette même forme énol avec le magnésien du bromobenzène (27), le phényllithium, l'hydruire mixte de lithium et d'aluminium ou le bromohydrure de potassium, car elle se retrouve intacte, bien que la formation du complexe organo métallique ait été manifeste.

La démonstration est achevée si l'on fixe la constitution de cet acide, XXXIV. La décarboxylation n'a pas réussi, sans doute parce que le corps est sous la forme pseudo XXXV, ou s'y met par la chaleur. Par contre, l'oxydation chromique donne une scission en diphényl phtalide, XXXVI, et acide benzoïque, qui démontre la position géminée juxta-nucléaire de deux phényles, caractéristique de la structure en cause.

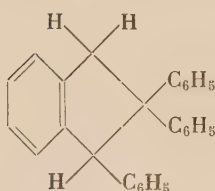
Ayant ainsi établi, par oxydation, la constitution XXXIa, du triphényl-1.1.2 indène, on effectue la réduction du même hydrocarbure : l'hydrogénation catalytique fournit le triphényl-1.1.2 indane, XI. Ce



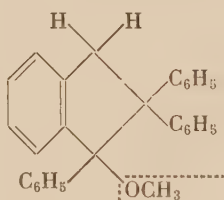
corps est certainement identique au prétendu triphényl-1.2.2 indane, XXXVII, de même point de fusion 140° , obtenu par Schlenk (18) en hydrogénant à l'acide iodhydrique le soi-disant triphényl-1.2.2 indanol mentionné plus haut, c'est-à-dire, au vrai, l'éther méthylique XVI de ce carbinol. La transposition de l'un des deux phényles géminés en 2 a échappé à l'auteur : elle se produit, comme nous l'avons spécialement vérifié, dès le contact de l'acide iodhydrique avec l'éther XVI, aussi bien d'ailleurs qu'avec le carbinol XVa lui-même. Cependant, on doit signaler que la réduction complète en indane, par l'acide iodhydrique, de ce triphényl-1.1.2 indène intermédiaire, n'a pas pu être reproduite. Schlenk, il est vrai, appuie ses conclusions sur une autre synthèse du prétendu triphényl-1.2.2 indane XXXVII (18) : cyclisation sulfurique du tétraphényl-1.2.2.3 propa-nol, XXXVIII. Mais ce sont les conditions mêmes d'un réarrangement rétropinacologique inévitable, XXXVIII $\rightarrow$ XXXIX, de sorte que, en réalité, cette synthèse est à citer à l'appui de la formule XL ici proposée.

Par voie de conséquence, un autre hydrocarbure, donné par Schlenk (18) comme étant le triphényl-1.1.2 indane et qui fond dès 83° , ne peut pas avoir la constitution annoncée.

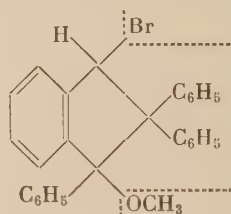
On signale enfin que, malgré des essais prolongés, on n'est pas parvenu au véritable triphényl-1.2.2 indane : le sodium laisse pratiquement intact l'éther méthylique du triphényl-1.2.2 indanol-1, XVI.



XXXVII



XVI



XXIII

On n'a pas réussi non plus la réduction avec une quantité calculée de sodium (30) du dérivé bromé, XXIII, du même éther méthylique, qui devait conduire à une structure triphényl indénique, voire isoin-dénique.

Partie expérimentale.

Les nombreux essais effectués pour déshydrater les indanols n'ont pas révélé de différence notable entre les agents déshydratants ordinaires (H_2SO_4 , P_2O_5 et PO_4H_3 , HCl , HBr , HI , KHSO_4 , ZnCl_2 , chaleur). Deux procédés ont été retenus et sont exposés ici.

DIPHÉNYL-2.3 ET DIPHÉNYL-1.2 INDÈNES, XXVII et XXVIII. — a) A température ambiante, on délaye 1 g. de diphényl-2.2 indanol-1, XII, dans 5 cm³ d'une solution acétique d'HBr (environ 1 × N). Il se forme un abondant précipité et le liquide se prend en masse. Au bout d'une demi-heure, on hydrolyse l'ensemble du précipité et de la solution acétique et on extrait au solvant un mélange des deux diphénylindènes (F. 100°, rendement sensiblement quantitatif)

b) On fait fondre, sous vide pour éviter tout jaunissement, 1 g. de diphényl-2.2 indanol-1, XII, intimement mélangé à un volume égal de ZnCl₂ fondu extemporanément et grossièrement pulvérisé. Ce chauffage ne doit durer qu'une à deux minutes, et la pression atmosphérique n'est rétablie qu'après refroidissement. L'extraction au benzène sépare la majeure partie de ZnCl₂. On lave à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau, sèche sur CaCl₂, et distille le solvant. Le produit brut (F. 100°) est à peu près incolore (rendement sensiblement quantitatif).

Séparation des diphényl-2.3 et diphényl-1.2 indènes. — La méthode a été mise au point à partir des deux hydrocarbures purs préparés par ailleurs. Le diphényl-1.2 indène a été obtenu en cyclisant la benzyldihydrobenzoïne (31) F_{inst.} 177° (F_{lit.} (31) 176°), et le diphényl-2.3 indène, en isomérisant le diphényl-1.2 par la potasse (26) F_{inst.} 109° (F_{lit.} (26) 109°).

En premier lieu, la chromatographie s'est révélée inopérante sur des mélanges témoins. Ensuite on a mesuré les solubilités respectives, à chaud et à froid, dans trois solvants qui semblaient convenir aux recristallisations : acétone, alcool et cyclohexane. On en déduit qu'il est toujours facile de séparer du diphényl-1.2 indène, moins soluble, par cristallisation fractionnée, mais qu'il est pratiquement impossible d'isoler du diphényl-2.3 indène : on calcule que, traité par le solvant le moins défavorable, l'acétone, le mélange doit contenir 95 o/o de diphényl-2.3 indène au départ, pour que l'on puisse espérer recueillir du produit pur après la deuxième recristallisation (on en tirerait alors 50 o/o). La seule indication favorable de ces mesures est une grande différence des solubilités des deux corps dans le cyclohexane à température ambiante, dans le rapport 1 à 25.

Appliquant alors la méthode des solvants alternés, on a cherché à associer au cyclohexane un solvant où les solubilités des deux hydrocarbures soient le plus voisines possible l'une de l'autre, car on n'a pas trouvé de solvant où le diphényl-2.3 indène soit moins soluble que le diphényl-1.2. L'acétone, où ces solubilités sont pourtant encore dans le rapport 1 à 5, remplit mieux cette condition que l'alcool, par exemple.

Ces considérations aboutissent au mode opératoire suivant : on ajoute au mélange la quantité de cyclohexane calculée pour dissoudre le même poids du plus soluble, le diphényl-2.3 indène, comme

s'il n'y avait que cet hydrocarbure : 1,0 g. de cyclohexane pour 0,10 g. de mélange brut. On essore (par centrifugation de préférence) la partie non dissoute. $F_{\text{inst.}}$ 175° et $F.$ 177° en mélange avec le diphényl-1.2 indène pur. Comme, dans le cyclohexane, le rapport des solubilités est de 1 à 25, la fraction dissoute ne contient plus en isomère moins soluble que le 1/25 du poids initial. C'est ce poids de diphényl-1.2 indène (ici 0,004 g.) contenu dans le résidu d'évaporation du cyclohexane, que l'on dissout alors dans une quantité appropriée d'acétone : 0,25 g. d'acétone. Le produit non dissous fond à 107°-108°, et à 109° en mélange avec le diphényl-2.3 indène pur.

En principe, après une telle opération, on possède assez de données pour calculer le poids total de chaque hydrocarbure et vérifier que leur somme est égale au poids du mélange initial ⁽¹⁾. En fait, cette somme est largement inférieure (de 30 0/0 environ), car les solubilités mesurées sur des produits purs sont profondément modifiées par la présence de résines, même en faible quantité. Pour la même raison, employer une deuxième fois le cyclohexane et l'acétone alternés, est pratiquement inutile. Les résultats sont néanmoins significatifs. La moyenne des essais a été rapportée à 100 mg. de mélange brut (obtenu à partir de 110 mg. environ de diphényl-2.2 indanol).

Par ZnCl_2 , vers 120°. Diphényl-1.2 indène obtenu : 18 mg; calculé ⁽¹⁾ : 22 mg. Diphényl-2.3 indène obtenu : 28 mg.; calculé ⁽¹⁾ : 48 mg. On obtiendrait donc deux fois plus de diphényl-2.3 indène que de diphényl-1.2.

Par HBr à température ambiante. Diphényl-1.2 indène obtenu : 49 mg.; calculé ⁽¹⁾ : 53 mg. Diphényl-2.3 indène : caractérisé en quelques gros cristaux déposés par évaporation lente de l'acétone, lequel a entièrement dissous les résidus (résines). Il se forme donc un peu plus de diphényl-1.2 indène que de diphényl-2.3.

La production du mélange des deux diphénylindènes n'est pas due à ce que ces deux hydrocarbures s'isomérisent l'un en l'autre, car on vérifie que chacun d'eux demeure pratiquement insensible à un séjour d'une demi-heure à 120° en présence de ZnCl_2 , ou de six heures à température ambiante dans une solution acétique d' HBr .

⁽¹⁾ Pour dissoudre 1 g. de diphényl-1.2 indène, il faut p_1 g. de cyclohexane et p_2 g. d'acétone. Pour 1 g. de diphényl-2.3 indène, il faut q_1 g. de cyclohexane et q_2 g. d'acétone. Si A est le poids du mélange initial, a et b les quantités respectives de diphényl-1.2 et de diphényl-2.3 indène recueillies selon le mode opératoire indiqué, le poids total de diphényl-1.2 indène est :

$$x = a + Aq_1/p_1 = a + A/25;$$

le poids total de diphényl-2.3 indène est :

$$y = b + (Aq_1/p_1)p_2/q_2 = b + (A/25)5 = b + A/5; \quad x + y = A.$$

DIBENZO-1.2.3.4 FLUORÈNE, XXIX, $C_{21}H_{14}$. — La déshydratation du diphenylène-2.2 indanol, XIII, par fusion avec $ZnCl_2$, s'effectue comme celle du diphenyl-2.2 indanol. On obtient un mélange dont le point de fusion est peu net vers 145° . Du dibenzo-1.2.3.4 fluorène pur se sépare aisément par recristallisation du benzène (10 cm^3 par gramme) avec un rendement de 40 o/o. Il présente bien tous les caractères de l'hydrocarbure préparé par Bergmann (32) par synthèse diénique du bicyclohexényle et de l'indène, suivie d'aromatisation. Aiguilles. $F_{\text{inst.}} 158^\circ$ ($F_{\text{lit.}} (32) 158^\circ$); picrate : aiguilles vermillon, $F_{\text{inst.}} 153^\circ$ ($F_{\text{lit.}} (32) 153^\circ$).

Anal. : Calc. o/o : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,6 ; H, 5,3.

Séparation quantitative du dibenzo-1.2.3.4 fluorène. — Les produits accompagnant le dibenzo-1.2.3.4 fluorène n'ont pu être séparés par différences de solubilités. Après avoir mesuré les solubilités du dibenzofluorène dans l'acétone, l'acétate d'éthyle et le benzène, on a ajouté au mélange brut de déshydratation la quantité de solvant calculée pour dissoudre le même poids de dibenzofluorène pur : tout s'est dissous, ou n'a laissé qu'un très faible résidu, qui n'était que du dibenzofluorène.

La chromatographie a réussi. On fait passer sur 10 g. d'alumine activée une solution de 0,5 g. de mélange brut dans 50 cm^3 de cyclohexane. En lumière ultra-violette, de faible intensité, le milieu de la colonne demeure sombre entre deux zones fluorescentes. En irradiant le moins possible les produits adsorbés, on élue avec un grand volume de cyclohexane (les zones se confondent si l'on emploie du benzène, même en faible proportion). On recueille successivement : 250 cm^3 d'éluat contenant 0,4 g. (rendement 80 o/o) de dibenzo-1.2.3.4 fluorène, puis 50 cm^3 de solvant seul, enfin 175 cm^3 d'éluat contenant 0,08 à 0,1 g. (rendement 20 o/o) de produit inconnu. Ce dernier est très sensible à la chaleur en présence d'air, ce qui oblige à chasser le solvant en chauffant légèrement, sous vide, sans rentrée d'air.

Le composé inconnu est encore un mélange sur lequel une seconde chromatographie demeure sans action. Il est cependant possible de séparer un corps dont le point de fusion demeure constant au cours des deux recristallisations de l'acide acétique. Prismes courts. $F_{\text{inst}} \text{ vers } 200^\circ$ (déc.) $F_{\text{lente}} 250^\circ$. (capillaire scellé sous vide).

Anal. : Tr. o/o : C, 94,19 et 94,33 ; H, 5,59 et 5,68.

Masse moléculaire trouvée pour le produit inconnu global (cryoscopie Rast en capillaire scellé sous vide) : 570 ; calculée pour $C_{21}H_{14}$: 266,32.

La formule du nouvel hydrocarbure, auquel on attribue un nombre d'atomes de carbone double de celui du dibenzofluorène serait

donc $C_{42}H_{30}$ (calculé o/o : C, 94,34 ; H, 5,66) ⁽¹⁾ qui ne correspond pas à un dimère $(C_{21}H_{14})_2$ du dibenzofluorène, de l'indénodihydrophénanthrène ou du diphénylène isoindène. On a isolé en outre, une quantité infime d'un autre composé fondant à 310°.

L'hydrocarbure nouveau est stable sur alumine et n'est pas isomérisé par les alcalis : même au reflux du cellosolve, il peut être récupéré intact si l'on a pris soin d'ajouter de l'hydrosulfite pour le protéger de l'autoxydation à la chaleur. Il ne provient pas du dibenzo-1.2.3.4 fluorène, qui est insensible à un chauffage d'une demi-heure à 200° en présence de $ZnCl_2$ et qui est stable aussi sur alumine.

TRIPHÉNYL-1.2.3 INDÈNE, XXIV, $C_{27}H_{20}$. — La déshydratation du triphényl-2.2.3 indanol, XIV, par fusion avec $ZnCl_2$ s'effectue comme celle du diphényl-2.2 indanol. Le produit brut est pratiquement pur $F_{inst.}$ 131° et ne donne pas de dépression en mélange avec le triphényl-1.2.3 indène obtenu (voir Ch. II) par réduction du méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène, XXII : $F_{mélange}$ 133°.

Pour comparer à la déshydratation du triphényl-1.2.2 indanol isomère, on a laissé une demi-heure à température ambiante 120 mg. de triphényl-2.2.3 indanol sous une solution acétique d'HBr. Du mélange obtenu (110 mg.), la chromatographie sur alumine sépare successivement : 75 mg. (70 o/o) de triphényl-1.2.3 indène, une trace d'un produit inconnu fondant vers 200°, 25 mg. (23 o/o) de produit initial, des résines incristallisables. Le rendement en triphényl-1.2.3 indène, calculé sur l'indanol qui a réagi, est donc : 90 o/o.

TRIPHÉNYL-1.1.2 INDÈNE, XXXIa, $C_{27}H_{20}$. — La déshydratation par HBr en solution acétique de 1 g. de triphényl-1.2.2 indanol, XVa, s'effectue comme celle du diphényl-2.2 indanol. Après un repos de dix minutes, on essore et lave au méthanol. Ce produit lavé est pratiquement pur. Poids obtenu : 0,8 g. Rendement 85 o/o. Parallélépipedes droits (ligroïne 60°-80°). $F_{inst.}$ 130°.

Anal. : Calc. o/o : 94,15 ; H, 5,85. — *Tr.* : C, 94,2 ; H, 5,9.

La chromatographie sur alumine des résidus sépare un peu de résines incristallisables et porte le rendement global à 98 o/o.

Cet hydrocarbure donne une dépression de 20° en mélange avec le triphényl-1.2.3 indène. La formation de cet indène par action de l'acide iodhydrique sur le même indanol est exposée à propos du triphényl-1.1.2 indane (voir ci-dessous).

(1) La fonction critique permettant de choisir entre les formules $C_{42}H_{28}$ et $C_{42}H_{30}$ d'après les deux analyses effectuées (38) n'est caractéristique au niveau de probabilité 95 o/o, que si l'écart-type admis pour la méthode d'analyse ne dépasse pas 0,3. exprimé en o/o C ou H.

TÉTRAPHÉNYL-1.1.2.3 INDÈNE, XXXIb, $C_{33}H_{24}$. — La déshydratation par HBr en solution acétique de 1 g. de tétraphényl-1.2.2.3 indanol, XVb, s'effectue comme celle du diphényl-2.2 indanol. Après un repos de dix minutes, on essore et lave à l'acide acétique. Ce produit lavé est pratiquement pur. Poids obtenu : 0,85 g. Rendement 90 o/o. Parallélépipèdes (acide acétique). Dimorphisme : premier $F_{inst.}$ vers 85° avec resolidification, puis deuxième $F_{inst.} = F_{lente}$ 150° . La variété instable n'est pas un solvat car elle ne subit aucune perte de poids en se transformant en la variété de point de fusion plus élevé. Koelsch (33) n'indique que le point de fusion 150° pour le même hydrocarbure obtenu en cyclisant l'alcool pentaphényl-1.1.2.3.3 allylique.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,25 ; H, 5,75. — Tr. : C, 94,2 ; H, 6,0.

TRIPHÉNYL-1.1.2 INDANE, XL, $C_{27}H_{22}$. — On hydrogène sous acétate d'éthyle, 1 g. de triphényl-1.1.2 indène en présence de nickel Raney préparé à partir de 10 g. d'alliage à 50 o/o. Quantité d'hydrogène absorbé : environ 75 cm^3 (105 o/o) en trois quarts d'heure à une heure.

Après filtration, le solvant est évaporé. Le produit brut est pratiquement pur (rendement quantitatif). Tablettes rectangulaires (acétone). Dimorphisme : premier $F_{inst.}$ 135° avec resolidification, puis deuxième $F_{inst.} = F_{lente}$ 140° . La variété instable n'est pas un solvat, car elle ne subit aucune perte de poids, en se transformant en la variété de point de fusion plus élevé.

Anal. : Calc. o/o : C, 93,60 ; H, 6,40. — Tr. : C, 93,7 ; H, 6,4.

Schlenk (18) a isolé cet hydrocarbure, qu'il décrit comme triphényl-1.2.2 indane, en réduisant par HI l'éther méthylique du triphényl-1.2.2 indanol, qu'il a confondu avec le carbinol lui-même. Même en faisant varier le titre de la solution de HI, en employant l'iode seul en présence de phosphore rouge et d'une petite quantité d'eau (14) (les produits sont ainsi moins résineux), en prolongeant la durée du reflux dans l'acide acétique, on n'a pu reproduire ni le passage direct de l'indanol ou de son éther méthylique à l'indane, ni la réduction du triphényl-1.1.2 indène. On n'a jamais retrouvé que du triphényl-1.1.2 indène, même après analyse chromatographique. Le triphényl-1.1.2 indane, préparé par hydrogénation catalytique, s'est montré insensible aux mêmes conditions opératoires. Quoi qu'il en soit, HI opère, dès la température ambiante, la désalcoolation du méthoxy-1 triphényl-1.2.2 indane à peu près aussi rapidement que la déshydratation du triphényl-1.2.2 indanol : dans les deux cas, le triphényl-1.1.2 indène est, sans conteste, le premier résultat de l'action de HI.

EPOXY-2.3 TRIPHÉNYL-1.1.2 INDANE, XXXII, $C_{27}H_{20}O$. — 0,5 g. de triphényl-1.1.2 indène et 0,25 g. de $KMnO_4$ sont dissous dans 3 cm^3

d'acétone purifiée. On prépare extemporanément une solution diluée d' H_2SO_4 ($d = 1.84$) dans l'acétone (par exemple 0,5 g. dans 10 cm^3) et l'on en verse le volume contenant 0,125 g. d' H_2SO_4 . La réaction est instantanée. Après avoir filtré MnO_2 , on hydrolyse, extrait au benzène et effectue les traitements usuels. Un lavage au carbonate n'élimine aucune fraction acide. Le produit brut est lavé à la ligroïne. Prismes courts (acétone). $F_{\text{inst.}}$ 201°-202°. Poids obtenu : 0,25 g. Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,97 ; H, 5,59 ; H mobile, 0. — Tr. : C, 90,0 ; H, 5,6 ; H mobile, 0,0.

Ce dérivé époxy donne une dépression de 20°, en mélange avec la triphényl-2.3.3 indanone de F. 198°. KMnO_4 n'agit pas en milieu neutre, ou basique, et il est employé ici en large excès. C'est la quantité d' H_2SO_4 qui règle cette oxydation : on a adopté 1,5 fois la quantité théorique.

TRIPHÉNYL-2.3.3 INDANONE-1, XXXIII, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}$. — a) *Condensation du benzène sur la diphenyl-2.3 indénone*. — Modifiant légèrement la technique indiquée par Koelsch (27), on traite par 1,5 g. d' AlCl_3 , 1 g. de diphenyl-2.3 indénone, XIX, dissoute dans 60 cm^3 de benzène anhydre déthiophéné. On laisse réagir à température ambiante, puis on porte lentement à 70°-80°. Durée totale : une demi-heure.

Après les traitements usuels, le produit brut est lavé à l'éther. Losanges (acide acétique). $F_{\text{inst.}}$ 197°-198° (déc.) ($F_{\text{lit.}}$ (27) 193° ; (28) 195°). Poids obtenu : 0,9 g. Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o : H mobile, 0,28. — Tr. : H mobile, 0,22 (à l'équilibre).

Bien que cette indanone entre en solution dans l'éther en présence de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, AlLiH_4 , ou dans le méthanol sous l'action de BKH_4 , on retrouve le produit initial après hydrolyse : cette cétone a réagi sous la forme émol. L'hydrogénation catalytique (nickel Raney) et la réduction par le zinc et l'acide acétique sont aussi infructueuses.

b) *Oxydation chromique du triphényl-1.1.2 indène*. — On laisse reposer vingt-quatre heures à température ambiante une solution de 0,1 g. de triphényl-1.1.2 indène, XXXIIa, et 0,05 g. de CrO_3 , dans 5 cm^3 d'acide acétique. Après hydrolyse et extraction au benzène, un lavage au carbonate n'élimine aucune fraction acide. Le produit brut est lavé à l'éther $F_{\text{inst.}}$ 190°. Poids obtenu : 0,03 g. Rendement : 30 o/o.

Ce produit d'oxydation, recristallisé de l'acide acétique, ne donne pas de dépression en mélange avec la triphényl-2.3.3 indanone préparée en a). $F_{\text{inst.}}$ 198°.

c) *Isomérisation de l'époxy-2.3 triphényl-1.1.2 indane*. — 10 mg. de dérivé époxy XXXII, sont dissous dans 0,5 cm^3 de solution acé-

tique (environ 4N) d'HBr. La triphénylindanone précipite rapidement. Poids obtenu : 9,5 mg. de F. 190°.

Ce produit, recristallisé de l'acide acétique, est identifié à la triphényl-2.3.3 indanone préparée en a). F_{inst.} 198°.

L'isomérisation dans l'acide sulfurique est plus lente, ce qui explique qu'on ait pu préparer l'époxy XXXII en sa présence.

ACIDE BENZOPINACOLONE ORTHOCARBOXYLIQUE, XXXIV, C₂₇H₂₀O₃. — Une solution de 0,5 g. de triphényl-2.3.3 indanone dans 50 cm³ de potasse méthanolique environ 10 o/o est abandonnée une semaine à l'air sous une garde à CO₂ (potasse).

On concentre et ajoute au volume résiduel environ dix fois son volume d'eau. La partie non dissoute, peu abondante, est extraite à l'éther : c'est, en majeure partie, du produit initial. Après acidification, le précipité est essoré et lavé au méthanol. Losanges (acide acétique). F_{inst.} 233°-234°. Poids obtenu : 0,35 g. Rendement : 65 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 82,63 ; H, 5,14. — *Tr.* : C, 82,3 ; H, 5,0.

On n'a pas pu décarboxyler cet acide en le chauffant au reflux de la pyridine ou de la quinoléine en présence de chromite de cuivre. L'acide ne s'est pas dissous dans l'hydrate de baryte à 8H₂O, fondu à 100°.

OXYDATION. — On soumet à un bref reflux dans l'acide acétique un mélange de 50 mg. d'acide benzopinacolone o. carboxylique et 15 mg. de CrO₃. On hydrolyse immédiatement et extrait à l'éther. La fraction acide, extraite au carbonate, est de l'acide benzoïque : F. 119°5-120°5. Les points de fusion de l'étalon et du mélange sont identiques : 121°-122°. Poids obtenu : 11 mg. Rendement : 70 o/o.

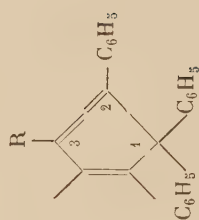
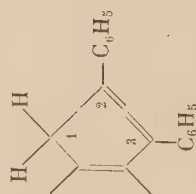
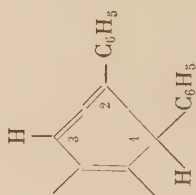
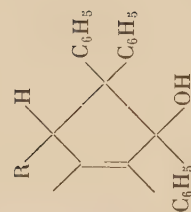
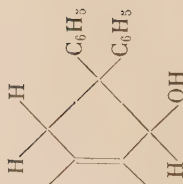
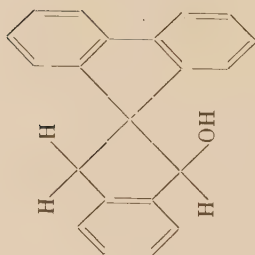
La fraction neutre fond à 114°-115°. Le mélange avec un échantillon pur de diphénylphtalide (F_{inst.} 116°-117°) fond à 115°-116°. Poids obtenu : 31 mg. Rendement : 85 o/o.

CHAPITRE IV

ÉTUDE THÉORIQUE DES RÉARRANGEMENTS EN INDÈNES.

Les indanols disubstitués en 2 ne se déshydratent pas en isoindènes, à structure orthoquinoides, mais en une série d'indènes normaux, comme il est indiqué au chapitre précédent. L'ensemble de ces réarrangements (tableau II) mérite d'être examiné du point de vue théorique : cette étude établira finalement que les isoindènes espérés ne figurent pas dans ces réactions, même comme produits intermédiaires.

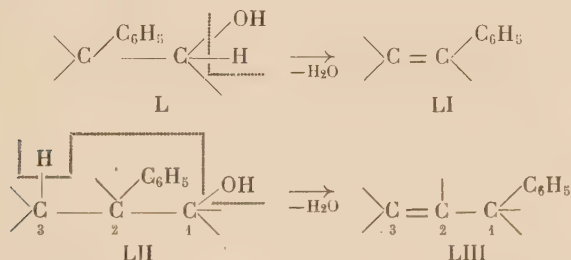
TABLEAU II



Ces transpositions sont du type rétropinacolique, lorsque le sommet 1 voisin du carbone quaternaire en 2, porte un hydroxyle secondaire.

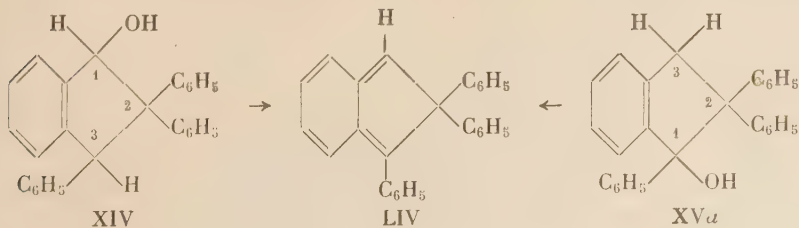
Ceci apparaît sur le schéma $L \rightarrow LI$, qui résume les transformations (tableau II) du diphényl-2.2 indanol, XII, en diphényl-2.3 indène, XXVII, du diphénylène-2.2 indanol, XIII, en dibenzo-1.2.3.4 fluorène, XXIX, du triphényl-2.2.3 indanol, XIV, en triphényl-1.2.3 indène, XXIV.

Le groupement migrateur est figuré par C_6H_5 pour fixer les idées ; le fluorénylidène serait représenté de manière analogue. Dans la suite de ce chapitre, tout ce qui concerne le diphényl-2.2 indanol, s'appliquera identiquement au diphénylène-2.2 indanol.



Mais on ne peut plus représenter aussi simplement la formation (tableau II) du diphényl-1.2 indène, XXVIII, à partir du diphényl-2.2 indanol, XII, ni le passage aux triphényl-1.1.2 et tétraphényl-1.1.2.3 indènes, XXXIa et b, où apparaît un nouveau sommet quaternaire en 1. Il faut faire intervenir ici l'hydrogène que tous ces indanols portent au sommet 3. Le schéma précédent serait complété par $LII \rightarrow LIII$. Tout se passe alors comme s'il y avait eu déshydratation transannulaire, entre les sommets 1 et 3, avec production transitoire de la forme isoindénique désirée, laquelle se réarrangerait aussitôt en indène ordinaire.

En réalité, il n'en est rien. Cette interprétation est à rejeter pour deux raisons. La première est évidente au seul examen des formules de deux indanols isomères, triphényl-2.2.3, XIV, et triphényl-1.2.2, XVa, qui, s'ils étaient le siège d'une déshydratation-1.3, donneraient le même triphényl-1.2.2 isoindène, LIV.



On ne comprend pas, en effet, pourquoi, dans les mêmes conditions expérimentales, cet isoindène se réarrangerait, dans un cas, uniquement en triphényl-1.2.3 indène, XXIV, dans l'autre, uniquement en triphényl-1.1.2, XXXIa.

Le second arguments'inspire d'une analyse systématique, toujours purement formelle, des deux mécanismes possibles destinés à rendre compte des migrations observées. On constatera alors que les résultats précédents (tableau II) s'interprètent facilement en généralisant la théorie classique de la transposition de Wagner-Meerwein, mais que, par contre, en adoptant un intermédiaire isoindénique, il y a toujours désaccord avec l'expérience, soit sur le nombre, soit sur la nature des isomères prévus.

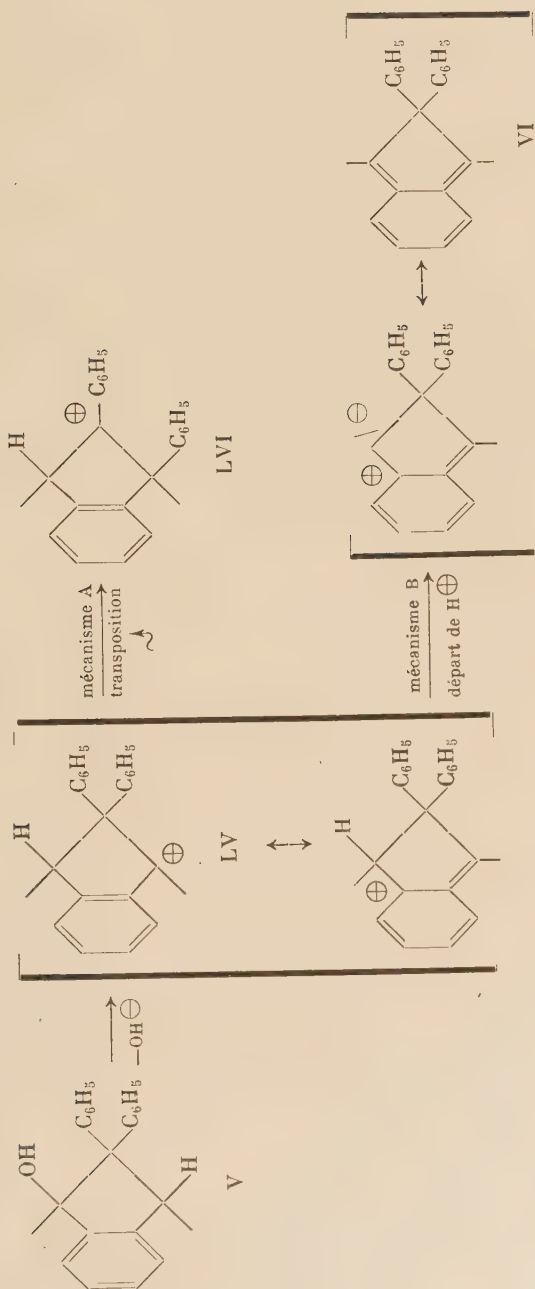
La première étape, communément admise depuis l'hypothèse féconde de Whitmore (34), dans ce genre de réarrangements anionotropiques, est la production en milieu acide, d'un ion carbénium, LV (tableau III), par arrachement de l'ion hydroxyle, $\text{OH}^\ominus$.

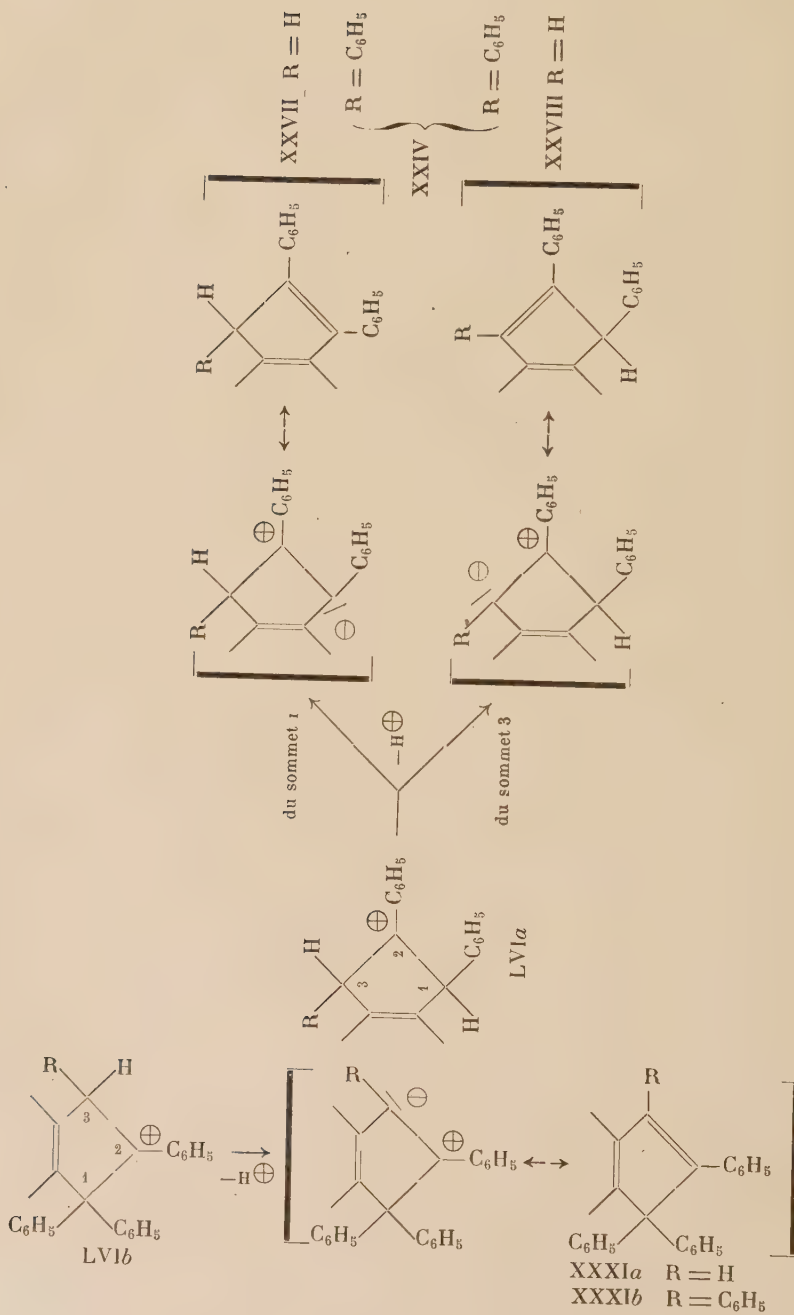
Par suite, pour achever la réaction globale de déshydratation en indènes normaux, il reste deux opérations à effectuer : le départ d'un proton $\text{H}^\oplus$, et une transposition. Comme il n'y a que deux manières de disposer l'ordre selon lequel se succèdent ces deux dernières étapes, il y a deux mécanismes possibles, et deux seulement. En fait commencer par la migration est équivalent au schéma classique (mécanisme A), et on verra que chasser d'abord le proton revient à se servir de l'intermédiaire orthoquinoïde (mécanisme B).

Dans le mécanisme A, l'ion LV se stabilise par transposition d'un phényle substituant en 2, qui vient sur le sommet 1 avec son doublet électronique, de façon à former un nouvel ion LVI. Enfin, la molécule se désactive en perdant un proton. Il se crée ainsi une charge négative au voisinage du carbénium; on reconnaît là une forme limite de double liaison. Pour les indanols secondaires, qui fournissent l'ion LVIa, on conçoit que ce proton puisse partir soit du sommet 1, soit du sommet 3, ce qui aboutit à un mélange de deux indènes. Ces deux hydrocarbures sont distincts en général, sauf si le sommet 3 porte aussi un phényle (cas du triphényl-2.2.3 indanol-1, XIV, tableau II) : alors, quel que soit le sommet qui perd son proton, on arrive au même triphényl-1.2.3 indène, XXIV. Pour les indanols tertiaires, le seul proton disponible sur l'ion LVIb est celui qui est figuré au sommet 3 : il ne se forme donc qu'un seul indène.

Dans le mécanisme B (tableau III), le doublet électronique qui vient neutraliser la charge $\oplus$ du sommet 1 de l'ion LV, n'est plus celui du phényle migrateur, mais provient par résonance, du noyau benzénique du squelette indanique. Il est alors manifeste que le départ du proton figuré sur l'ion LV conduit à l'isoindène VI. L'étape finale est la migration de l'un des phényles géminés-2; celui-ci se

TABLEAU III





détache avec son doublet de liaison, dont la charge négative l'oriente nécessairement vers un sommet positif. Cette polarité positive apparaît indifféremment au sommet 1 ou au sommet 3 de l'isoindène VI; il suffit d'écrire les formules limites où la résonance benzénique est rétablie à l'aide de l'un des doublets électroniques aboutissant soit au sommet 1, soit au sommet 3. Après la transposition, les deux charges opposées sont voisines et constituent une structure-limite d'indène normal. Dès lors, le mécanisme B conduit aux résultats suivants: les diphenyl-2.2, et tétraphényl-1.2.2.3 indanols, XII et XVb (tableau II), fournissent des isoindènes symétriques du type LVII qui ne peuvent se réarranger qu'en un seul produit, à savoir, respectivement, le diphenyl-1.2 indène, XXVIII et le tétraphényl-1.1.2.3 indène XXXIb. Par contre, le triphényl-1.2.2 isoindène, LIV, issu à la fois des triphényl-2.2.3 et triphényl-1.2.2 indanols, XIV et XVa (voir ci-dessus), n'est plus symétrique et peut se transformer en deux indènes distincts, triphényl-1.1.2 et triphényl-1.2.3, XXXIa et XXIV.

En définitive, on aboutit à l'alternative que résume le tableau IV, où on a mis à part les hydrocarbures qui ne peuvent servir à caractériser les deux mécanismes, parce qu'ils leur sont communs. Ce sont les résultats portés dans les colonnes extrêmes qu'il faut confronter

TABLEAU IV

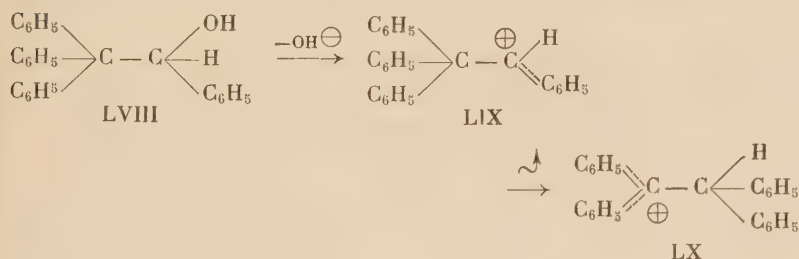
Indanol initial	Indène propre au mécanisme A	Indène commun aux mécanismes A et B	Indène propre au mécanisme B
Diphényl-2.2 Diphénylène 2,2	Diphényl-2.3 Dibenzofluorène	Diphényl-1.2 Dihydrophénanthrène-	
Triphényl-2.2.3 Triphényl-1.2.2 Tétraphényl-1.2.2.3		Triphényl-1.2.3 Triphényl-1.1.2 Tétraphényl-1.1.2.3	Triphényl-1.1.2 Triphényl-1.2.3

avec l'expérience. La réponse est nette: les deux hydrocarbures propres au mécanisme A ont été isolés, l'un et l'autre, tandis qu'aucun des hydrocarbures propres au mécanisme B ne s'est formé en quantités décelables. Cette interprétation ionique laisse donc peu d'espoir d'atteindre par de telles réactions de déshydratation transannulaire, la structure isoindénique VI encore inconnue.

On a obtenu aussi les hydrocarbures communs aux deux mécanismes A et B, à l'exception du (dihydro-9'10' phénanthrène-9'.10')-1.2 indène, XXX, qui est justement le seul produit possible selon le mécanisme B. La raison vraisemblable de cette absence est que, ici, la structure la plus résonnante est aussi la moins gênée stérique-

ment : le dibenzo-1.2.3.4 fluorène, XXIX, est hautement conjugué et plan, tandis que la molécule XXX serait non seulement moins aromatique mais encore gauchie et légèrement tendue (modèles de Stuart). Au contraire, le gain d'énergie de résonance du diphenyl-2.3 indène, XXVII, par rapport au diphenyl-1.2, XXVIII, est diminué par l'encombrement des deux phényles en 3 et en 2 du premier, qui ne peuvent se trouver ensemble dans le plan de l'indène.

On souhaiterait voir précisée la cause de ces transpositions. Il est malheureusement difficile de déterminer pourquoi l'ion réarrangé est plus stable que l'ion initial. Dans l'exemple analogue, de la déshydratation du phényltrityl-carbinol, LVIII, il est admis que les

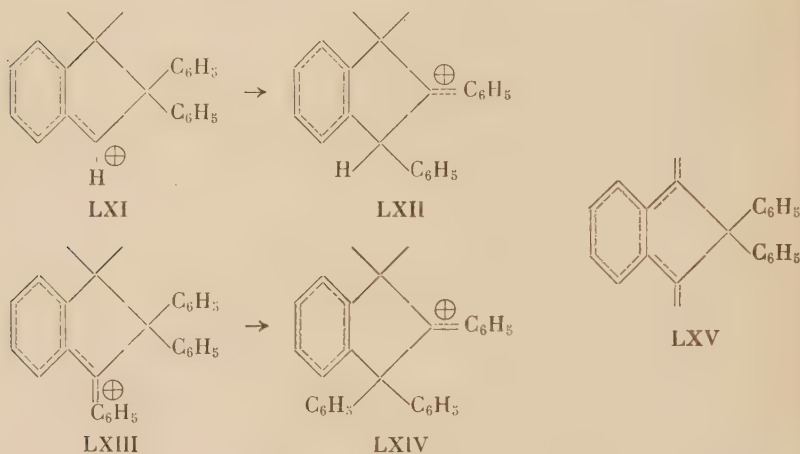


charges sont mieux réparties dans l'ion transformé LX, que dans le premier ion LIX, les phényles étant considérés comme négativants. Comme il ne s'agit ici que de substituants arylés, c'est surtout un gain d'énergie de résonance qui intervient.

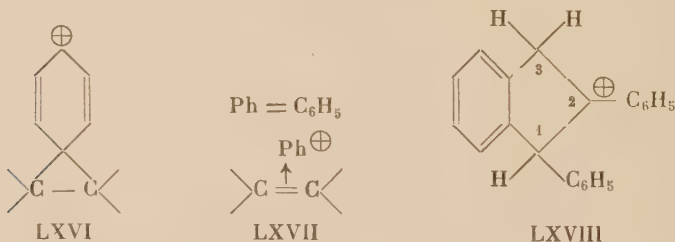
Cette énergie est illustrée de manière très simple par le domaine d'extension des électrons π . Ce domaine englobe toujours le carbone plan du carbénium (35), mais il est limité par les carbones tétraédriques qui forment barrière, si l'on néglige l'hyperconjugaison. Par exemple, dans l'ion LIX, un seul phényle substituant est en relation avec le carbénium (trait ponctué), tandis que les trois autres phényles sont isolés ; dans l'ion LX, deux phényles sont reliés par l'intermédiaire du nouveau carbénium (traits ponctués) et il n'y en a plus que deux d'isolés : l'ion LX est plus stable que l'ion LIX.

Dans le cas qui nous préoccupe, cette représentation n'est d'aucun secours. Le domaine des électrons π conserve la même étendue pour les ions LXI et LXII dérivés des indanols secondaires, mais il diminue en passant de l'ion LXIII à l'ion LXIV dans les transpositions des indanols tertiaires. Le désaccord s'aggrave quand on constate que dans tous les cas l'isoindène interdit, LXV, devrait être le plus favorisé. Le calcul des énergies de ces ions intermédiaires (39), dans le cadre de l'approximation Vroelant-Daudel, ou, plus rigoureusement, selon la méthode des orbitales moléculaires, ne s'accorde pas mieux à l'expérience : les réarrangements des indanols secondaires

sont encore isoénergétiques, et ceux des indanols tertiaires, endo-énergétiques ; seul le passage aux isoindènes serait exoénergétique.



Cette divergence ne doit pas surprendre. Il a été commode dans la théorie précédente de séparer nettement les étapes pour classer toutes les combinaisons possibles. En réalité le processus est continu et de nombreux symboles ont été proposés pour représenter en une seule figure les deux ions distingués auparavant : structure cyclique LXVI de Winstein (36) ou complexe π LXVII de Dewar (37).



Ainsi se trouve exactement limitée la validité des formules ioniques écrites précédemment. En particulier, on a montré sur l'ion réarrangé LXVIII provenant du diphenyl-2.2 indanol XII que le proton pouvait partir soit du sommet 1, soit du sommet 3, pour engendrer soit le diphenyl-2.3, soit le diphenyl-1.2 indène, XXVII ou XXVIII (tableau II). Dans cette formule LXVIII, l'hydrogène tertiaire en 1 paraît plus mobile que ceux du sommet 3, et on est tenté de préférer une prédominance de diphenyl-2.3 indène. Ce serait

oublier que bien d'autres schémas sont possibles où le phényle a quitté 2 sans avoir encore pris sa place en 1, au moment où se décroche le proton; alors, il n'est plus concevable que le phényle migrateur active le sommet 1, puisqu'il n'y est pas encore fixé.

*Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie Organique.*

BIBLIOGRAPHIE

1. Ch. DUFRAISSE et S. ECARY. — *C. R.*, 1946, **223**, 735.
2. Ch. DUFRAISSE et S. ECARY. — *C. R.*, 1946, **223**, 1143.
3. Mme P. RAMART. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], **35**, 198.
4. W. SCHLENK, H. HILLEMANN et I. RODLOFF. — *Lieb. Ann.*, 1931, **487**, 147.
5. W. WISLIGENUS et W. MOCKER. — *Ber.*, 1913, **46**, 2783.
6. W. K. McEWEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1127.
7. MENSCHUTKIN. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1880 [5], **20**, 311.
8. J. GYR. — *Ber.*, 1908, **41**, 4317.
9. H. O. JENKINS. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 1448.
10. J. SCHMIDLIN et H. H. HODGSON. — *Ber.*, 1908, **41**, 441.
11. H. G. RULE et J. BAIN. — *J. Chem. Soc.*, 1930, 1897.
12. C. BERTIN. — *Anal. Chem. Acta*, 1952, **7**, 105.
13. J. F. J. DIPPY. — *Chem. Rev.*, 1939, **25**, 180.
14. C. S. MARVEL. — *Org. Syn.*, 1932, coll. vol. **1**, 224.
15. R. T. ARNOLD, W. E. PARHAM et R. M. DODSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2439.
16. A. BISTRZYCKI et A. LANDTWING. — *Ber.*, 1908, **41**, 690.
17. J. N. BRÖNSTED. — *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 591.
18. W. SCHLENK et E. BERGMANN. — *Lieb. Ann.*, 1928, **463**, 258 à 268.
19. J. F. NORRIS, R. THOMAS et B. M. BROWN. — *Ber.*, 1910, **43**, 2959.
20. C. R. HAUSER et B. D. HUDSON. — *Org. React.*, 1942, **1**, 286.
21. E. ROTHSTEIN et R. W. SAVILLE. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1946.
22. A. HALLER et E. BAUER. — *Ann. Chim.*, 1921 [9], **16**, 345.
23. H. ADKINS et H. R. BILLICA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3119.
24. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et F. BAYLOCC. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928 [4], **43**, 1374.
25. E. P. KOHLER. — *Am. Chem. J.*, 1908, **40**, 225.
26. P. RUGGLI. — *Lieb. Ann.*, 1917, **414**, 125.
27. C. F. KOELSCH. — *J. org. Chem.*, 1938, **3**, 456.
28. P. E. GAGNON, L. GRAVEL et G. L. HUST. — *Can. J. Research.*, 1945, **23**, B, 195.
29. J. RIGAUDY. — *C. R.*, 1949, **228**, 253.
30. W. E. BACHMANN et J. M. CHERMERDA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2358.

31. A. DREKHOFF et M. TIFFENEAU. — Bl., 1922, **31**, 255.
 32. E. BERGMANN et F. BERGMANN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1806.
 33. C. F. KOELSCH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3388.
 34. F. C. WHITMORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3274.
 35. P. D. BARTLETT. — Bl., 1951 [5], **18**, 101 C.
 36. S. WINSTEIN. — Bl., 1951 [5], **18**, 58 C.
 37. J. S. DEWAR. — Bl., 1951 [5], **18**, 74 C.
 38. Voir, entre autres, C. WEST CHURCHMAN. — *Ind. Eng. Chem. anal.*, éd., 1946, **18**, 267.
 39. M. ROUX, M. VAILLANT et R. DAUDEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953 [5], **20**, 491.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Indice de liaison. Indice de valence libre.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 février 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.



